

**ZUR DARSTELLUNG SILYLIERTER HYDRAZINE
UND DIIMINE**

Ekkehard Weinberg

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551925_0051

ZUR DARSTELLUNG SILYLIERTER HYDRAZINE UND DIIMINE

Dissertation zur Erlangung
des Doktorgrades der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Ekkehard Weinberg

aus
Hainhofen

München

1974



1. Berichterstatter

Prof. Dr. N. Wiberg

2. Berichterstatter

Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung

1. März 1974

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden vom Oktober 1970 bis November 1973 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Nils WIBERG

durchgeführt, dem an dieser Stelle für seine Anregungen, seinen Rat und seine wohlwollende Unterstützung recht herzlich gedankt sei.

Dank gilt auch meinen Arbeitskollegen, ihre Kameradschaft und ihr fachmännischer Rat standen mir bei der Lösung manchen Problems helfend zur Seite.

Herrn Dr. Heinz BACHHUBER danke ich herzlich für die Aufnahme von Massenspektren, besonders jedoch für seinen unermüdlichen Einsatz bei der Darstellung von MSD, Herrn H. MAUCH für zeitweise Mitarbeit an den mir gestellten Aufgaben.

Den Institutsangestellten, die mit ihren Bemühungen zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen, möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen, insbesondere

Frl. G. BIENLEIN für ungezählte spektroskopische Messungen am ^1H -NMR-Gerät,

Frau L. MOSER und Herrn K. SCHÖNAUER für die Durchführung von Elementaranalysen,

Frau G. HANATSCHEK für spektroskopische Messungen am IR-Gerät und nicht zuletzt Herrn A. OCHS für die prompte und geschickte Anfertigung bzw. Reparatur von Glasgeräten.

Besonderer Dank gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit.

Meinen Eltern

und

meiner lieben Frau

	Seite
1. <u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
2. <u>Oxidation silylierter Hydrazine</u>	2
2.1. Darstellung silylierter Alkalimetallhydrazide	4
2.1.1. Me_3Si -substituierte Alkalimetallhydrazide	4
2.1.2. PhMe_2Si -, Ph_2MeSi -, Ph_3Si -substituierte Alkalimetallhydrazide	5
2.1.3. a. Darstellung von PhMe_2Si -, Ph_2MeSi - Ph_3Si -substituierten Hydrazinen	5
b. Darstellung von PhMe_2Si -, Ph_2MeSi -, Ph_3Si -substituierten Hydraziden	16
2.2. Oxidation silylierter Alkalimetallhydrazide zur Darstellung silylierter Diimine	17
2.2.1. Me_3Si -substituierte Hydrazide	17
2.2.1.1. a. Tosylazid bzw. Benzosulfonylazid als Oxidationsmittel	18
b. Tosylchlorid bzw. Benzosulfonylchlorid als Oxidationsmittel	19
c. Andere Oxidationsmittel	19
2.2.1.2. PhMe_2Si -, Ph_2MeSi -, Ph_3Si -substituierte Hydrazide	20
3. <u>Reaktion von BSD mit Alkalimetallen</u>	22
3.1. Reduktion von BSD mit Alkalimetallen	22
3.1.1. Diäthyläther als Lösungsmittel	22
3.1.1.1. Tetrahydrofuran als Lösungsmittel	22
3.2. Zerfall des BSD-Radikalanions	22
3.3. Diskussion der Ergebnisse	22
4. <u>Thermolyse silylierter Tosylhydrazide</u>	26
4.1. Darstellung silylierter Alkalimetall-tosylhydrazide	26
4.1.1. a. Darstellung silylierter Tosylhydrazine	26
b. Darstellung silylierter Tosylhydrazide	27

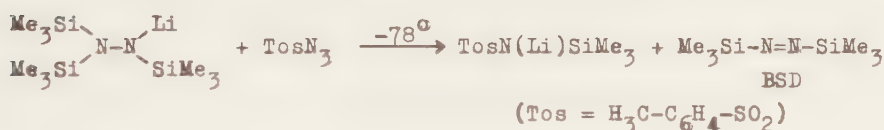
4.2.	Thermolyse silylierter Alkalimetall-	
	tosylhydrazide	53
a.	Darstellung von BSD	53
b.	Darstellung von Mono(silyl)diimin:	
	Zur Kenntnis des Mono(trimethyl-	
	silyldiimins	54
5.	<u>Zusammenfassung</u>	56
6.	<u>Experimenteller Teil</u>	61
6.1.	Analysen-, Meß-, spektroskopische-	
	und Arbeitsmethoden	61
6.2.	Ausgangssubstanzen	63
6.3.	Beschreibung der Versuche	66
Nummer	Titel der Versuche	
1 - 5	Reaktion silylierter Hydrazine	
	mit Organylalkalimetall	66
6a - 6c	Reaktion von BSD mit Alkalimetallen	67
7	Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-	
	bis(lithium)-hydrazid mit Trimethyl-	
	chlorsilan	69
8.	Darstellung von Bis(phenyldimethyl-	
	silyl)-hydrazin	69
9	Darstellung von Bis(methyldiphenyl-	
	silyl)-hydrazin	69
10 - 12	Darstellung von Monolithium-hydraziden	
	des Typs $(RR'_2Si)_2N_2HLi$	70
13 - 15	Darstellung von Dilithium-hydraziden	
	des Typs $(RR'_2Si)_2N_2Li_2$	71
16 - 21	Darstellung von Tris(silyl)-hydrazinen	
	des Typs $(RR'_2Si)_mN_2H(SiMe_3)_n$	71
23 - 25	Darstellung von Tris(silyl)-lithium-	
	hydraziden des Typs $(RR'_2Si)_mN_2Li(SiMe_3)_n$	73
26 - 28	Umsetzung von Tosylazid mit Tris(tri-	
	ethylsilyl)-lithiumhydrazid bzw.	
	Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid	
	bzw. Bis(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid	76

29 - 31	Umsetzung von Tosylchlorid mit Tris-(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid bzw. Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid bzw. Bis(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid	78
32 - 38	Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid mit verschiedenen Oxidationsmitteln	80
39 - 40, 44	Umsetzung von Tosylchlorid mit Dilithiumhydraziden des Typs $(RR'_2Si)_2N_2Li_2$	82
41 - 43	Umsetzung von Tosylchlorid mit Monolithium-hydraziden des Typs $(RR'_2Si)_2N_2HLi$	83
45 - 47	Umsetzung von Tosylazid mit Tris-(silyl)-lithiumhydraziden des Typs $(RR'_2Si)_mN_2Li(SiMe_3)_n$	83
48	Umsetzung von BSD mit Bis(phenyldimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid	84
49, 51 - 53a	Darstellung von Mono(trimethylsilyl)-tosylhydrazin	85
50, 51b-53b	Darstellung von 1,2 Bis(trimethylsilyl)-tosylhydrazin	85
54	Darstellung von 2 Mono(trimethylsilyl)-tosylhydrazin	86
55, 56	Darstellung von 2,2 Bis(trimethylsilyl)-tosylhydrazin	89
56	Darstellung von Bis(phenyldimethylsilyl)-tosylhydrazin	90
57a, b	Darstellung von Bis(trimethylsilyl)-(lithium)-tosylhydrazid	90
58	Darstellung von Bis(phenyldimethylsilyl)-(lithium)-tosylhydrazid	91
59	Umsetzung von 1 Mono(trimethylsilyl)-tosylhydrazin mit Lithiumbutyl	91
60, 61	Darstellung von Mono-(trimethylsilyl)-(lithium) bzw. -(kalium)-	

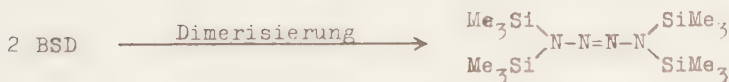
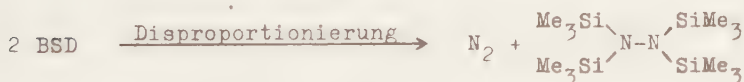
	Seite
60, 61	-tosylhydrazid (Forts. v. voriger S.) 92
62	Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)- (lithium)-tosylhydrazid 92
63	Thermolyse von Bis(phenyldimethyl- silyl)-(lithium)-tosylhydrazid 94
64a, b	Thermolyse von Mono(trimethyl- silyl)-(alkalimetall)-tosylhydrazid 94
65	Darstellung von Tris(trimethylsilyl)- tosylhydrazid 97
66, 67	Umsetzung von Lithiu, Natrium, Kalium mit BSD in Diäthyläther und THF 97
68	Umsetzung von Li_2BSD , Na_2BSD , K_2BSD mit BSD 101
	Literaturverzeichnis 102

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Mit Bis(trimethylsilyl)-diimin konnte vor einigen Jahren im Arbeitskreis Wiberg ¹⁾ erstmals ein vollständig mit Silylgruppen substituiertes Diimin dargestellt werden:



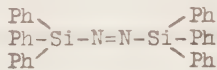
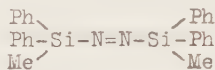
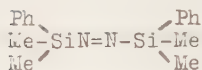
Das blaue, oxidationsempfindliche Azosilan ist zum Unterschied von den gelben, oxidationsstabilen Azoalkanen thermisch instabil und zersetzt sich bereits bei -35° unter Verbindungs-Disproportionierung, -Dimerisierung und -Spaltung:



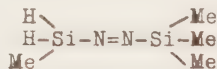
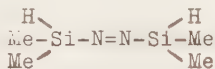
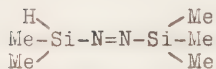
Ein in Analogie zu den Azoalkanen zu erwartender Verbindungszerfall wird bei BSD nicht beobachtet ($\text{BSD} \nrightarrow \text{N}_2 + \text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$).

Um das Verständnis der Reaktivität des Azosilansystems zu erweitern und zu vertiefen, erschien es vorteilhaft, wei-

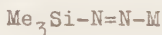
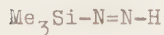
tere silylierte Diimine darzustellen. So könnte z.B. die Synthese silylierter Diimine mit siliciumgebundenen Phenylgruppen



einen möglichen Zusammenhang der Thermostabilität von Azosilanen mit der Sperrigkeit der siliciumgebundenen Reste aufdecken. Die Darstellung von Azosilanen mit zunehmender Zahl siliciumgebundener Wasserstoffatome



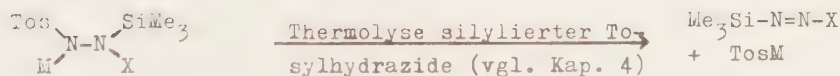
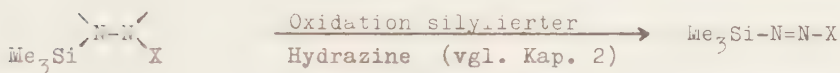
sollte andererseits Hinweise auf die Verträglichkeit von SiH-Funktionen mit dem Azosilansystem und damit auf die Stabilität des Stammkörpers der Azosilane, $\text{H}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiH}_3$, liefern. Schließlich war auch die Synthese von einfach silylsubstituierten Diiminen des Typs



(M = Alkalimetall) im Hinblick auf die Stabilität des Grundkörpers der Azoverbindungen, $\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$, sowie des in der Reihe M_3N , M_2N_2 , MN_3 noch fehlenden Nitrids M_2N_2 von Interesse.

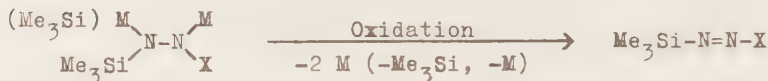
Wie erste Versuche ergeben, läßt sich die oben wiedergegebene Darstellung von BSD nicht ohne weiteres zur Ge-

winnung anderer Azosilane nutzen. Mir wurde deshalb die Aufgabe gestellt, nach neuen Synthesewegen für Azosilane zu suchen, wobei diese zunächst an der Darstellung von BSD erprobt werden sollten. Folgende Synthesemöglichkeiten wurden dabei näher untersucht ($X = \text{SiMe}_3, \text{H}$):



2. Oxidation silylierter Hydrazine

Als möglicher Syntheseweg für silylierte Diimine bot sich insbesondere die Oxidation silylierter Metall-Hydrazide an ($X = H, SiMe_3$):

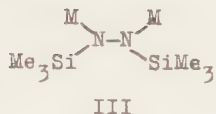
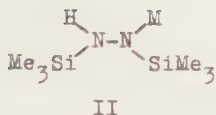
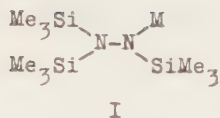


Dabei mußten Oxidationsmittel gefunden werden, welche die Hydrazide nur bis zur Stufe des Diimins und nicht darüberhinaus bis zu molekularem Stickstoff oxidieren. Näher untersucht wurden die Oxidationsmittel Tosylazid, Tosylchlorid und p-Benzochinon, über deren Reaktion mit silylierten Hydraziden nachfolgend berichtet wird. Zuvor wird die Darstellung silylierter Metall-hydrazide beschrieben, die für die Oxidation benötigt wurden.

2.1. Darstellung silylierter Alkalimetall-hydrazide

2.1.1. Me_3Si -substituierte Alkalimetall-hydrazide

Während silylierte Alkalimetall-amide lange bekannt und wohluntersucht sind ²⁾, findet man in der Literatur nur spärliche Angaben ^{1, 3-5)} über die Synthese der silylierten Alkalimetall-hydrazide des Typs I bis III ($M = Li, Na, K$):



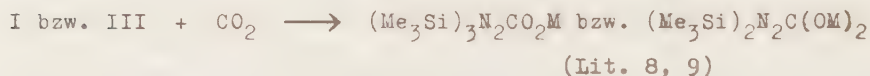
Nach unseren Ergebnissen lassen sich die Hydrazide des Typs I und II (Versuche 1-4) ganz allgemein durch Reaktion von Tris- bzw. Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin mit Alkalimetallorganen in Pentan, Diäthyläther bzw. Tetrahydrofuran bereiten, während Hydrazide des Typs III (Versuch 6) beim Umsatz von Bis(trimethylsilyl)-diimin mit Alkalimetallen in Diäthyläther entstehen (entsprechend Tris(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid läßt sich Tris(trimethylgermyl)-lithiumhydrazid, dagegen nicht Tris(trimethylstannyl)-lithiumhydrazid bereiten ⁷⁾):



Das Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid bildet sich darüberhinaus auch bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-hydrazid mit Lithiumbutyl (oder Lithiummethyl) in Diäthyläther. (Versuch 5).

Die thermisch recht stabilen silylierten Alkalimetallhydrazide, deren ¹H-NMR-Verschiebungen in Tabelle 1 zusammengefaßt sind, fallen als farblose Festsubstanzen an, deren Löslichkeit einerseits mit Gewicht und Zahl der Verbindungsalkalimetallatome, andererseits mit abnehmender Polarität

des Lösungsmittels abnimmt. (Bis(trimethylsilyl)-lithium-hydrazid löst sich in Diäthyläther zunächst auf, zerfällt aber dann rasch in ätherunlösliches Bis(trimethylsilyl)-bis-(lithium)-hydrazid und ätherlösliches Bis(trimethylsilyl)-hydrazin). Die dargestellten Hydrazide reagieren unter anderem mit Luftsauerstoff (Verbindungen des Typs III entzünden sich an Luft), mit Luftfeuchtigkeit (Bildung silylierter Hydrazine) sowie mit Kohlendioxid (z.B. der Luft):



III reagiert mit Trimethylchlorsilan im Molverhältnis 1 : 2 unter Bildung von Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin (Versuch 7). Letzteres erhält man auch durch Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Tris(trimethylsilyl)-metallhydrazid, wobei M = K die Reaktion schon bei Raumtemperatur recht rasch vor sich geht. Im Falle M = Na benötigt die Reaktion schon mehrere Stunden bei Raumtemperatur, im Falle M = Li ¹²⁾ gelingt die Darstellung des Tetra(silyl)-hydrazins nur im Bombenrohr bei höherer Temperatur.

Tabelle 1: $^1\text{H-NMR}$ -Daten silylierter Alkalimetallhydrazide
(zum Vergleich wurden $^1\text{H-NMR}$ -Daten silylierter
Alkaliamide in die Tabelle mit aufgenommen).

$^1\text{H-NMR}$ (s, CH_3)			δ -Werte $\pm$ 0,3 Hz			
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NM}$			$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{M}^{\text{a)}$			$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{M}_2^{\text{b)}$
(C_6H_6)	(Et_2O)	(THF)	(C_6H_6)	(Et_2O)	(THF)	$(\text{THF})^{\text{c)}$
-5,0	-3,0	-2,5	-8,2/-6,8 $^{\text{d)}$	-5,7	-5,6/-4,9 $^{\text{d)}$	$^{\text{e)}$
-7,9	-2,5	+4,0	-14,7	-11,5	+1,0	+2,5
-5,3	+5,0	+9,5	-8,9	-0,6	+1,5	+3,0 (?)
-5,3	+9,0	+10,0	- $^{\text{f)}$	+0,5	+3,0	+5,0 (?)

a) Für $(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{N}_2\text{Li}$ wurde gefunden: $\delta(\text{C}_6\text{H}_6) = -10,1$ und $-23,1$; $\delta(\text{Et}_2\text{O}) = -11,0$ und $-21,3$ (Flächenverhältnis jeweils 2 : 1). Im Falle von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ wurde keine Signalaufspaltung beobachtet.

b) Für $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{HLi}$ wurde gefunden: $\delta(\text{THF}) = +0,5$ Hz. Dieses $^1\text{H-NMR}$ -Signal spaltet bei -34°C in zwei getrennte Signale auf: $\delta(\text{THF}, -52^\circ\text{C}) = -4,0/+5,0$ Hz.

c) Die Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{M}_2$ sind in Benzol sowie Diäthyläther unlöslich.

d) Flächenverhältnis: 2 : 1.

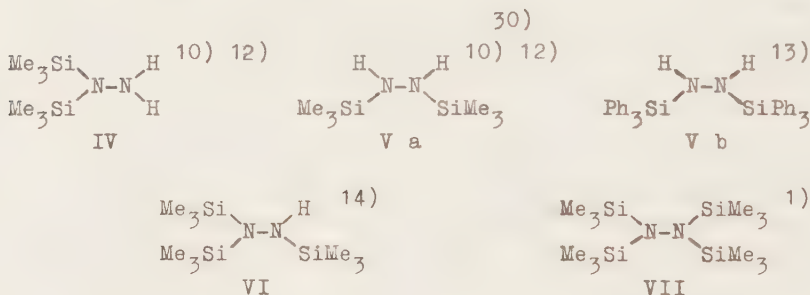
e) Verschiebung für $(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN-NH}(\text{SiMe}_3)$: $\delta(\text{THF}) = -0,1$ Hz, für $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-NH}_2$: $\delta(\text{THF}) = -4,0$ Hz

f) Unlöslich in Benzol

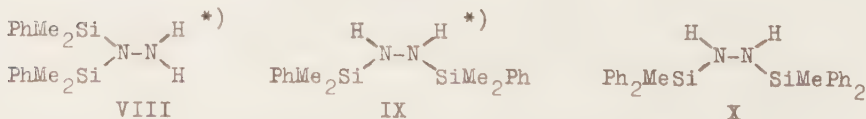
2.1.2. $\text{PhMe}_2\text{Si-}$, $\text{Ph}_2\text{MeSi-}$, $\text{Ph}_3\text{Si-}$ -substituierte Alkalimetallhydrazide

a. Darstellung von $\text{PhMe}_2\text{Si-}$, $\text{Ph}_2\text{MeSi-}$, $\text{Ph}_3\text{Si-}$ -substituierten Hydrazinen

Unter den Silylhydrazinen mit siliciumgebundenen Methyl- und Phenylgruppen waren bislang nur folgende Verbindungen bekannt:



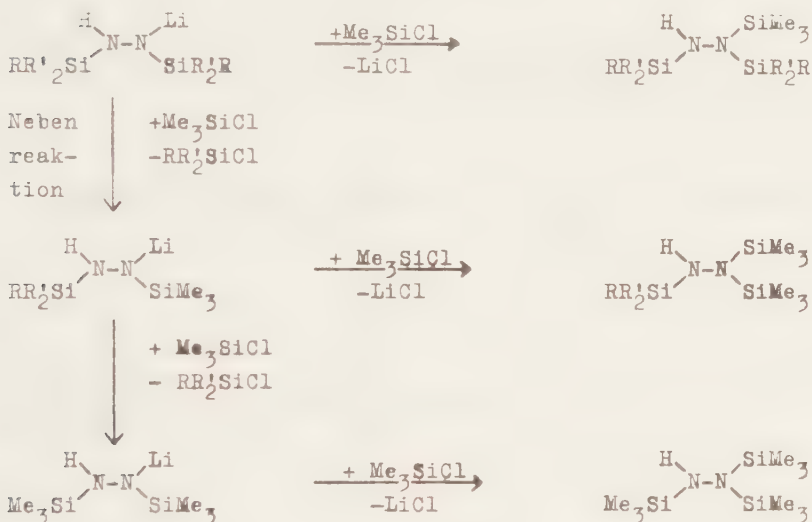
Durch Reaktion von PhMe_2SiCl (Versuch 8) sowie Ph_2MeSiCl (Versuch 9) mit Hydrazin in Metnylenchlorid im Molverhältnis 3 : 2 ließen sich weitere Bis(silyl)-hydrazine in 70 - 90 %iger Ausbeute gewinnen:



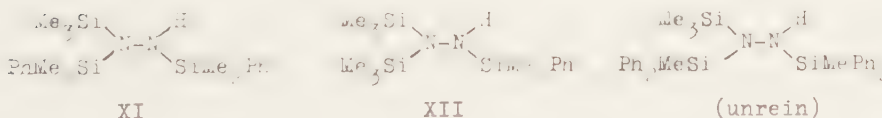
Eine weitere Silylierung der Bis(silyl)-hydrazine erfolgt nur noch mit Trimethylchlorsilan und auch nur im Falle von Bis(trimethylsilyl)-hydrazin. In den anderen Fällen muß man Bis(silyl)-hydrazide (Darstellung siehe Versuche 10-12) silylieren (Versuche 16 - 21). Die Silylierung erfolgt

*) VIII und IX lagen als Isomerengemisch im Molverh. 1 : 1 vor

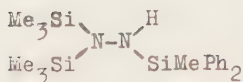
aber nicht einheitlich (u. a. entsteht $R_2R'SiCl$ *) durch Silylgruppenu Austausch). Die gefundenen Reaktionsprodukte sprechen dabei für folgende Reaktionen:



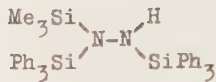
Folgende Tris(silyl)-hydrazine wurden dargestellt



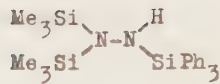
*) Für $R = \text{Ph}$, $R' = \text{Me}$ bzw. $R = \text{Me}$, $R' = \text{Ph}$ bzw. $R = R' = \text{Ph}$



XIII



XIV



(unrein)

Über einige Eigenschaften der bekannten und neugewonnenen Hydrazine unterrichtet Tabelle 2.

Tabelle 2: Fp., Sdp. und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der silylierten Hydrazine

Verb.	Formel	[Fp] bzw. Sdp. (Torr)	$^1\text{H-NMR}$ -Verschieb. δ -Werte $\pm 0,3$ Hz (Lösungsmittel) ^{a)}
IV	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \diagup \text{N} \diagdown \text{H} \\ \text{Me}_3\text{Si} \diagdown \text{N} \diagup \text{H} \end{array}$	70 - 85° (40) ^{b)}	-4,0 (Pe, Ä), -6,8 (Bz) -4,2 (THF, Meth)
V a	$\begin{array}{c} \text{H} \diagup \text{N} \diagdown \text{H} \\ \text{Me}_3\text{Si} \diagdown \text{N} \diagup \text{SiMe}_3 \end{array}$		± 0 (Pe, Ä), -0,5 (THF, Meth) -3,3 (Bz)
V b	$\begin{array}{c} \text{H} \diagup \text{N} \diagdown \text{H} \\ \text{Ph}_3\text{Si} \diagdown \text{N} \diagup \text{SiPh}_3 \end{array}$	[150 - 152°]	nur Phenyl multipletts
VI	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \diagup \text{N} \diagdown \text{H} \\ \text{Me}_3\text{Si} \diagdown \text{N} \diagup \text{SiMe}_3 \end{array}$	80° (10)	-8,2/-6,8 (Bz) ^{d)} -5,6/-4,0 (THF) ^{d)} -5,7 (Pe) -6,0 (Ä)
VII	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \diagup \text{N} \diagdown \text{SiMe}_3 \\ \text{Me}_3\text{Si} \diagdown \text{N} \diagup \text{SiMe}_3 \end{array}$	Sbp. 80° (0,01)	-12,3 (Pe, Meth, THF) -12,0 (Ä) -13,5 (Bz)

Verb.	Formel	[Fp] bzw. Sdp. (Torr)	¹ H-NMR-Verschiebungen δ-Werte ± 0,3 Hz (Lösungsmittel) ^{a)}
VIII	$\begin{array}{c} \text{PhMe}_2\text{Si} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{N} - \text{N} \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{PhMe}_2\text{Si} \quad \text{H} \end{array}$	90 - 95° (0,01) ^{b)}	-18,0 (Meth) ^{c)} -14,0 (Pe) ^{c)}
IX	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{PhMe}_2\text{Si} \quad \text{N} - \text{N} \quad \text{SiMe}_2\text{Ph} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$		-16,0 (Meth) ^{c)} -12,0 (Pe)
X	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ph}_2\text{MeSi} \quad \text{N} - \text{N} \quad \text{SiMePh}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	[55 - 57°]	-26,0 (Pe) ^{c)} -28,2 Tetrachlorkohlenstoff ^{c)} , -31,5 (Meth)
XI	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{N} - \text{N} \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{PhMe}_2\text{Si} \quad \quad \text{SiMe}_2\text{Ph} \end{array}$	120° (0,01)	-17,0/+4,0 (Meth) ^{f)} ^{c)}
XII	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{N} - \text{N} \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \quad \text{SiMe}_2\text{Ph} \end{array}$	85° (0,1)	-2,5/-1,7// -21,5/-4,5 (Pe) ^{c)}
XIII	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{N} - \text{N} \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \quad \text{SiMePh}_2 \end{array}$	130° (0,01)	-2,5/+2,0// -38,5/-37,5 (Pe) ^{g)} ^{c)}
XIV	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{N} - \text{N} \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph}_3\text{Si} \quad \quad \text{SiPh}_3 \end{array}$	[181 - 183°]	-7,5 (Ä) ^{c)} -8,0 (Bz) ^{c)} -8,5 (Meth) ^{c)}

a) Pe = Pentan, Ä = Äther, Bz = Benzol, THF = Tetrahydrofuran, Meth = Methylenchlorid

b) Siedebereich des Isomerengemisches

c) dazu Phenylmultipletts

d) Flächenverhältnis 2 : 1

e) Flächenverhältnis 3 : 1

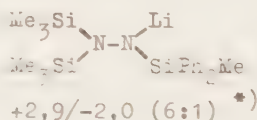
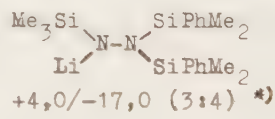
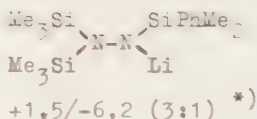
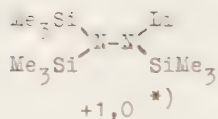
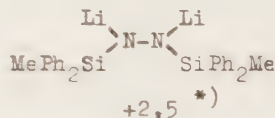
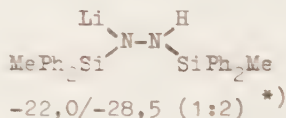
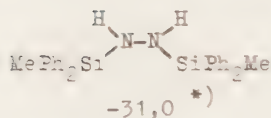
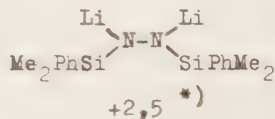
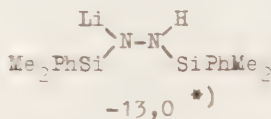
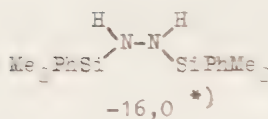
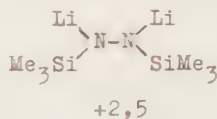
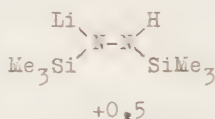
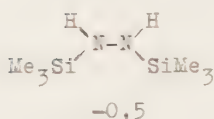
f) Flächenverhältnis 4 : 3

g) Flächenverhältnis 6 : 1

Vergleichen von ^1H -NMR-Daten von: Me_3Si -, Me_2PhSi -, MePh_2Si -substituierter Bis(silyl)-hydrazine und Bis(silyl)-lithiumhydrazide, sowie einiger Tris(silyl)-lithiumhydrazide.

Lösungsmittel: THF

Verschiebungen in Hz



*) dazu Phenylmultipletts

Vergleicht man die Eigenschaften formelmäßig verwandter Me_3Si -, Me_2PhSi -, MePh_2Si und Ph_3Si -Hydrazine, so stellt man fest, daß sich Me_3Si - und Me_2PhSi -substituierte Hydrazine einerseits, MePh_2Si - und Ph_3Si -substituierte Hydrazine andererseits ähneln. Offenbar entsprechen sich Me_3Si - und Me_2PhSi -, sowie Ph_2MeSi - und Ph_3Si -Gruppen in ihrer Sperrigkeit.

Beim Vergleich der Eigenschaften z.B. des Bis(trimethylsilyl)-hydrazins und des Bis(phenyldimethylsilyl)-hydrazins stellt man folgende Gemeinsamkeiten fest: Beide Verbindungen sind Flüssigkeiten, beide Verbindungen lassen sich wegen ihrer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln durch Umkristallisieren schlecht reinigen. Schließlich fallen bei der Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$ bzw. $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{N}_2\text{H}_2$ beide möglichen Isomere, nämlich das N,N- und das N,N'-Isomere, im ungefähren Molverhältnis 1 : 1 an. Dagegen sind das Bis(methyldiphenylsilyl)-hydrazin und das Bis(triphenylsilyl)-hydrazin Festsubstanzen vom Schmelzpunkt 56° bzw. 150° , beide Verbindungen sind in Pentan schwer, in Äther nur mäßig löslich, bei beiden Verbindungen existiert nur das N,N'-, nicht jedoch das N,N-Isomere.

b. Darstellung von PhMe_2Si -, Ph_2MeSi -, Ph_3Si -substituierten Hydraziden

Die Lithiumsalze der dargestellten Silylhydrazine entstehen durch Umsetzung mit Lithiumalkylen. Die Monolithium- bzw. Dilithiumsalze stellt man dabei durch Reaktion des betreffenden Bis(silyl)-hydrazins mit Butyllithium in Pentan oder Äther dar (Versuche 10 - 13). Zur Synthese von $(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ wurde Methyl-lithium in Äther (Versuch 14), zur Synthese von $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ sogar Methyl-lithium

in Monoglyme (Versuch 1^a) benötigt. Die Umsetzung des Bis(triphenylsilyl)-(trimethylsilyl)-hydrazins mit R-Li (R = Me, OMe, C₂H₅) in Diäthyläther, THF oder Monoglyme führte bei gemäßigten Bedingungen zu keiner Reaktion, bei energiereichen Bedingungen gelang es zwar das gewünschte Bis(triphenylsilyl)-(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid darzustellen^{*)}, das aber wegen ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse und seiner relativ geringen Ausbeute nicht völlig von Nebenprodukten abzutrennen war (siehe Versuch 2^b)^{**)}.

Allgemein fallen die Lithiumsalze als extrem luftempfindliche Verbindungen an, die mit steigendem Metallgehalt bzw. Phenylgehalt zunehmend dunkler gefärbt sind und in organischen Lösungsmitteln zunehmend schwerer löslich werden (siehe Tabelle 3).

*) Zieht man aus der Reaktionslösung aus Monoglyme z. B. die Triäthylamine ab, digeriert den Rückstand in Äther, filtriert, wäscht und trocknet den Rückstand, erhält man ein braunes, an der Luft entzündliches Pulver, dessen Hydrolyseprodukte u. a. die ¹H-NMR-Signale des Bis(triphenylsilyl)-(trimethylsilyl)-hydrazins aufweisen.

**) Darstellung der Trisilylhydrazide XXII - XXIV beschreiben die Versuche 22 - 24.

Tabelle 3: Farbe, Löslichkeit und ^1H -NMR-Daten einiger
silyl-substituierter Hydrazide

Verb.	Formel	Farbe	Löslich- keit in THF	^1H -NMR-Verschieb. $\delta = 40,3 \text{ Hz}$ (Lösungsmittel) a)
XV	$\begin{array}{c} \text{Li} \quad \text{Li} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \end{array}$	farblos	s. gut	+2,5 (THF)
XVI	$\begin{array}{c} \text{Li} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{PhMe}_2\text{Si} \quad \text{SiMe}_2\text{Ph} \end{array}$	farblos	s. gut	-13,0 (THF) ^{h)} -12,2 (Ä) ^{h)}
XVII	$\begin{array}{c} \text{Li} \quad \text{Li} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{PhMe}_2\text{Si} \quad \text{SiMe}_2\text{Ph} \end{array}$	hellgelb	gut b) e)	+2,0 (Ä) ^{h)} +2,5 (THF) ^{h)}
XVIII	$\begin{array}{c} \text{Li} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_2\text{Si} \quad \text{SiMePh}_2 \end{array}$	hellgelb	gut	-22,0/-28,5 (THF)
XIX	$\begin{array}{c} \text{Li} \quad \text{Li} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph}_2\text{MeSi} \quad \text{SiMePh}_2 \end{array}$	tiefgelb	gering	+25 (THF) ^{h)}
XX	$\begin{array}{c} \text{Li} \quad \text{Li} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph}_3\text{Si} \quad \text{SiPh}_3 \end{array}$	tiefgelb	gering	nur Phenyl- multipletts
XXI	$\begin{array}{c} \text{Li} \quad \text{Li} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph}_3\text{Si} \quad \text{SiPh}_3 \end{array}$	braun	s. gering	nur Phenyl multipletts

Verb.	Formel	Farbe	Löslich- keit in THF	$^1\text{H-NMR-Verschieb.}$ $\delta = \pm 0,3 \text{ Hz}$ (Lösungsmittel) a)
XXII	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{Li} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_2\text{Ph} \end{array}$	farblos	s. gut	+1,5/-6,2 (THF) e)h)
XXIII	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{Li} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{PhMe}_2\text{Si} \quad \text{SiMe}_2\text{Ph} \end{array}$	hellgelb	gut	-17,7/-5,5 (THF) f)h)
XXIV	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{Li} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMePh}_2 \end{array}$	hellgelb	gut	+2,9/-2,0 (THF) g)h)

a) Ä = Äther, THF = Tetrahydrofuran

b) gilt nur für tiefe Temperaturen

c) bei RT ist $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ in THF leichter löslich als $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$

d) Flächenverhältnis 1 : 1

e) Flächenverhältnis 3 : 1

f) Flächenverhältnis 4 : 3

g) Flächenverhältnis 6 : 1

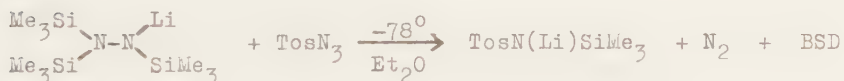
h) zusätzlich Phenylmultipletts

2.2. Darstellung silylierter Diimine durch Oxidation silylierter Hydrazide

2.2.1. Me₃Si-substituierte Hydrazide

a. Tosylazid bzw. Benzosulfonylazid als Oxidationsmittel

Die Oxidation von Tris(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid (und entsprechendes gilt für (Me₃Si)₃N₂Na und (Me₃Si)₃N₂K) in Äther mit Tosylazid (Versuch 26) führt gemäß



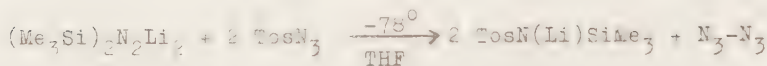
in bis zu 65 %iger Ausbeute zu BSD. Statt der erhofften Ausbeuteerhöhung an BSD nach Ersatz des erwähnten Hydrazids durch Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid (Versuch 27) gemäß



beobachtet man eine Senkung der Ausbeute auf 0 %. Auch unsere weitere Hoffnung, Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid möge sich entsprechend der Reaktion von N-Lithium-hexamethyldisilazan mit Tosylazid,



nach folgender Summengleichung

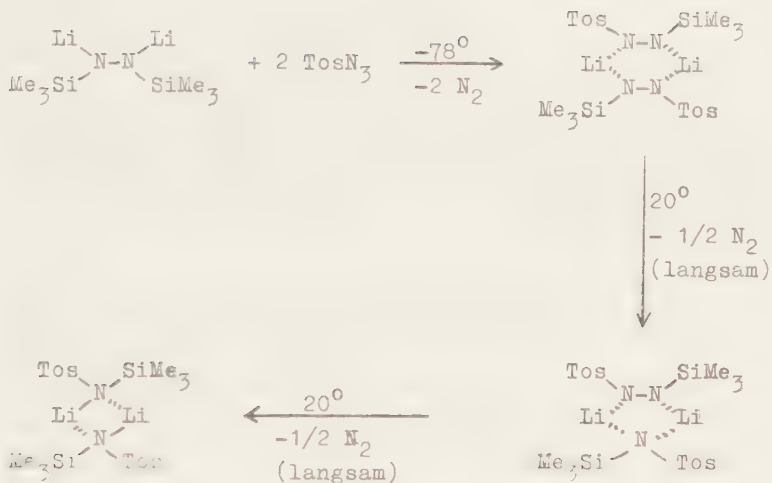


umsetzen, erfüllte sich ebenfalls nicht. Zwar reagieren in der Tat 2 Mol Benzoesulfonylazid mit 1 Mol des Hydrazids, die Umsetzung verläuft aber ausschließlich nach

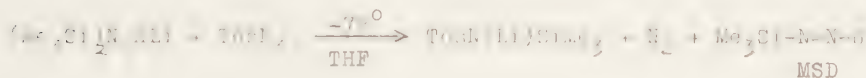


Der Stickstoff entsteht dabei nicht einer Zersetzung von N_6 . Er entwickelt sich in drei Etappen: Zunächst $2/3$ bei -78° , dann $1/6$ bei Raumtemperatur und schließlich $1/6$ bei erhöhter Temperatur. Das gebildete Tosyl-trimethylsilyllithium fällt erst allmählich aus der hellgelben Reaktionslösung aus, weitere Reaktionsprodukte wurden nicht aufgefunden.

Der Mechanismus der Reaktion läßt sich in Anlehnung an Ergebnisse der Umsetzung von BSD mit Alkalimetallen (Kap. 3) in einfacher Weise folgendermaßen deuten:



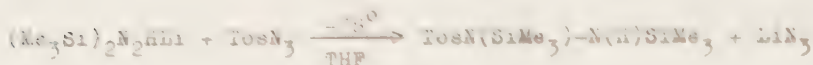
Bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid mit Tosylazid (Versuch 28) erwarten wir in Analogie zur Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ mit Tosylazid die Bildung von Mono(trimethylsilyl)-diimin:



Die bereits bei -78° erfolgte Reaktion verläuft zunächst scheinbar den Erwartungen entsprechend unter Bildung von etwa einem Mol N_2 pro Mol Tosylazid. MSD läßt sich jedoch als Reaktionsprodukt nicht fassen, und außerdem wird nur sehr wenig Tosyl-trimethylsilyl-lithiumamid aufgefunden, was für einen nur untergeordneten Anteil der wiedergegebenen Umsetzung an der Gesamtreaktion spricht. Aber immerhin könnte das in geringen Mengen aufgefundene Bis(trimethylsilyl)-hydrazin gemäß



aus MSD entstanden sein. Die Bildung von Bis(trimethylsilyl)-tosylhydrazid (in fast 50 %iger Ausbeute) neben Lithiumacid deutet auf den bevorzugten Ablauf der Substitutionsreaktion gemäß



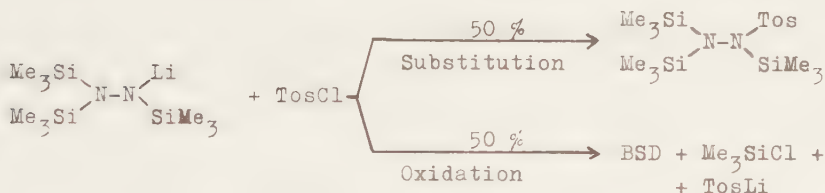
hin. Darüberhinaus entsteht noch Bis(trimethylsilyl)-amin (ebenfalls in fast 50 %iger Ausbeute) formal nach folgender Gleichung:



Diese Umsetzung liefert auch (zusammen mit der erwähnten MSD-Zersetzung) den experimentell aufgefundenen Stickstoff.

b. Tosylchlorid bzw. Benzosulfonylchlorid als Oxidationsmittel

Die Reaktion von Tris(trimethylsilyl)-lithium-hydrazid mit Tosylchlorid (Versuch 29) führt zu BSD in 50 %iger Ausbeute. Gleichzeitig erfolgt jedoch Substitution

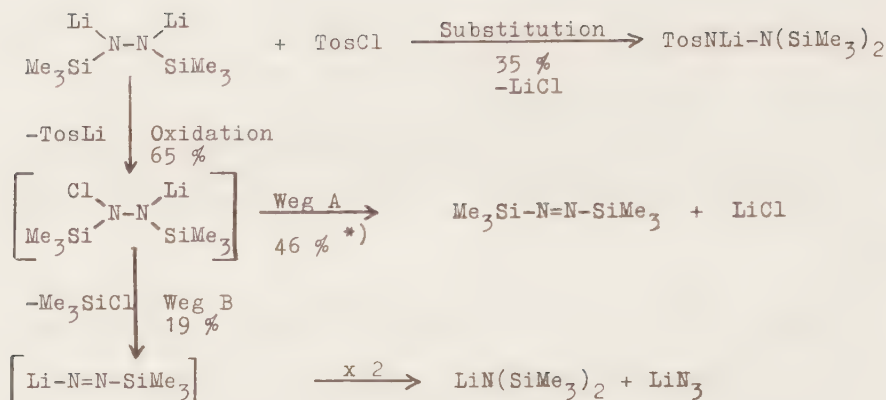


Das Verfahren ist für die BSD-Darstellung weniger geeignet als das oben beschriebene, da einerseits die BSD-Ausbeute klein ist, andererseits Me_3SiCl nur mit Mühe von BSD getrennt werden kann.

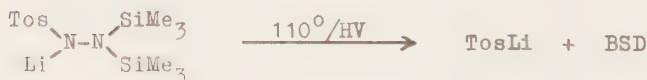
Die Bildung von BSD erfolgt höchstwahrscheinlich über eine Chlorierung des Hydrazids:



Auch Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid reagiert mit Tosylchlorid (Versuch 30) bei -78° nach folgendem Schema unter Bildung von BSD:



Obwohl der Anteil der Substitution nur 35 % der Gesamtreaktion ausmacht, ist die Ausbeute an BSD mit 37 % geringer als im Falle der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ mit TosN_3 , da die Oxidationsreaktion in zwei Richtungen verläuft: Auf Weg A unter Bildung von BSD und LiCl , auf Weg B möglicherweise über instabiles Trimethylsilyl-lithiumdiimid unter Bildung von Bis(trimethylsilyl)-lithiumamid und Lithiumazid (daß $\text{Me}_3\text{Si-N=N-Li}$ in LiN_3 und $\text{LiN(SiMe}_3)_2$ zerfällt, ließ sich unabhängig beweisen). Allerdings läßt sich die BSD-Ausbeute noch erhöhen, da entstandenes $\text{TosN}_2\text{Li(SiMe}_3)_2$ bei 110° im Hochvakuum unter Abgabe von BSD zerfällt (siehe auch Kap. 4):



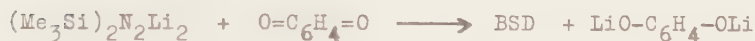
Auf diese Weise konnten nochmals 23 % BSD erhalten werden. Die Gesamtausbeute an isoliertem BSD der Reaktion $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2 + \text{TosCl}$ betrug also 60 %).

*) Die $^1\text{H-NMR}$ -Integration der Reaktionslösung ergab eine Ausbeute von 46 % BSD, isoliert wurden 37 %.

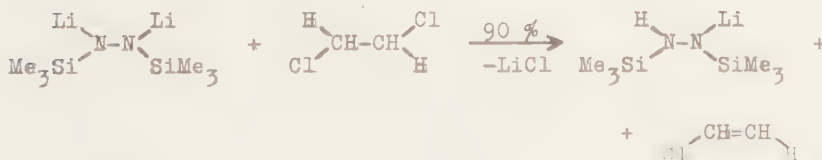
(Versuch 31) mit Tosylchlorid verläuft recht verwickelt. MSD bzw. BSD entstehen nicht.

c. Andere Oxidationsmittel

Die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid mit p-Benzochinon im Molverhältnis 2 : 1 (Versuch 32) läuft bei -78° noch langsam ab. Beim allmählichen Auftauen auf Raumtemperatur laufen folgende Reaktionen nebeneinander ab:



Setzt man $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ mit 1,2 Dichloräthan im Molverhältnis 1 : 1 um (Versuch 34) erhält man Vinylchlorid, Lithiumchlorid und Bis(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid nach



Hier wirkt das Dilithiumsalz als Base und spaltet zunächst aus 1,2 Dichloräthan Chlorwasserstoff ab, welcher dann mit dem Dilithiumsalz unter Bildung des Monolithiumsalzes und Lithiumchlorid abreagiert.

Mit quecksilberoxid reagiert $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ (Versuch 35) nicht wie gewünscht nach



ab. Es entstehen vielmehr unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber Lithiumoxid, Hexamethyldisiloxan und Stickstoff als Hauptprodukte der Reaktion. Das Dilithiumhydrazid wird also über die Stufe des Diimins hinaus zu molekularem Stickstoff oxidiert.

Ähnlich verläuft auch die Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ mit Sauerstoff (siehe Versuch 36) und Trimethylaminoxid (Versuch 37) unter Bildung von Hexamethyldisiloxan und Stickstoff.

Anthracen reagiert mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ im Temperaturbereich zwischen -78° und $+20^\circ$ nicht (Versuch 38).

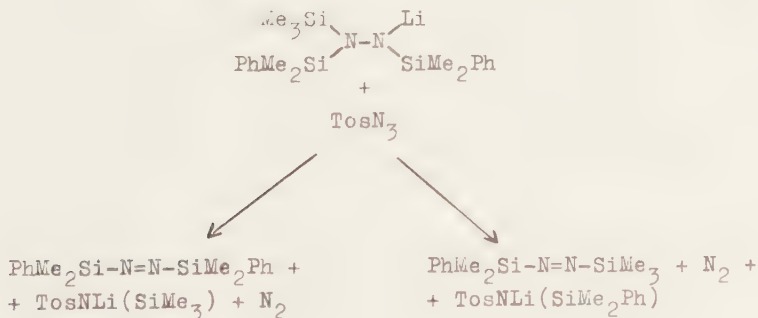
2.2.2. PhMe₂Si-, Ph₂MeSi- und Ph₃Si-substituierte Hydrazide

Während die Bis(lithium)-hydrazide (Ph₂MeSi)₂N₂Li₂ und (Ph₃Si)₂N₂Li₂ nicht mit Tosylchlorid reagieren (Versuche 39, 40) bildet sich offenbar aus (PhMe₂Si)₂N₂HLi, (Ph₂MeSi)₂N₂HLi und (Ph₃Si)₂N₂HLi (Versuche 41 - 43) das gewünschte Bis(silyl)-diimin, das kurzzeitige Auftreten einer grünen Farbe während der Oxidation läßt dies vermuten. Offenbar werden die Diimine sofort nach Bildung durch die Reaktionspartner wieder zerstört. Erfolgreich war demgegenüber die Umsetzung (Versuch 44)

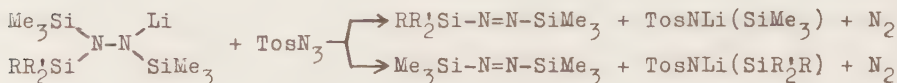


Das gewünschte Diiminderivat läßt sich jedoch nicht isolieren.

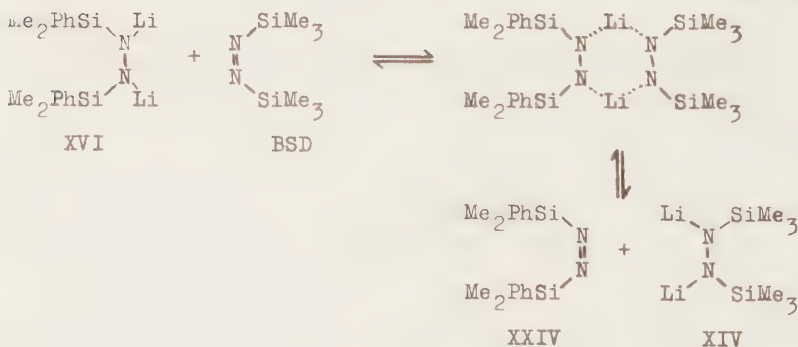
Das gleiche Diiminderivat läßt sich auch durch Oxidation mit Tosylazid gemäß



gewinnen, jedoch wieder nicht isolieren (Versuch 45). Es muß angenommen werden, daß hierbei gleichzeitig das Diimin $\text{PhMe}_2\text{Si-N=N-SiMe}_3$ gebildet wird, da auch die Oxidation von $(\text{PhMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}$ (Versuch 46) und $(\text{Ph}_2\text{MeSi})(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}$ (Versuch 47) mit Tosylazid sowohl zu BSD als auch zu nicht-flüchtigen Diiminen führt:



Weiterhin wurde versucht $\text{Me}_2\text{PhSi-N=N-SiPhMe}_2$ (XXIV) durch Umsetzung von BSD mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ bei -78° zu erhalten (Versuch 48). Da XVI in Diäthyläther leicht löslich, XIV jedoch schwer löslich ist, sollte bei der Umsetzung von XVI mit BSD nach



XXIV entstehen, wobei das schwererlösliche $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ (XIV) aus der Reaktionslösung ausfallen sollte und sich das Gleichgewicht unter Bildung von XXIV auf die rechte Seite verschieben müßte.

XVI und BSD bilden - allerdings erst ab -50° - zunächst eine intensiv grüne Reaktionslösung. Beim Abkühlen auf -78° fällt aus der klaren Lösung innerhalb weniger Minuten ein weißer Niederschlag aus, wobei die Reaktionslösung wieder - wie zu Anfang - blaugrün wird. Geht man mit der Temperatur wieder auf -50° , bildet sich die leuchtend grüne Reaktionslösung erneut, beim Abkühlen auf -78° fällt abermals der weiße Niederschlag aus *). Bei der Aufarbeitung zeigt sich, daß es sich bei dem weißen Niederschlag nicht um XIV sondern um XVI handelt und daß das abkondensierte Diimin nicht XXIV sondern BSD ist. Offenbar ist XVI bei tiefen Temperaturen schwerer löslich als XIV **), so daß sich aus dem Gleichgewicht immerwieder die Ausgangsubstanzen $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ und BSD zurückbilden. Eine Verschiebung in Richtung XIV und XXIV wäre nur bei Temperaturen über 0° möglich, hier zersetzt sich aber das eingeseetzte BSD bereits merklich (u. U. auch entstandenes XXIV).

*) Beim Auftauen der Reaktionslösung auf -20° läßt sich die Bildung eines Niederschlages nicht feststellen, jedoch beobachtet man eine geringe Stickstoffentwicklung, die offenbar durch Zersetzung des BSD bedingt ist.

**) Ganz allgemein beobachtet man beim Ersatz von Methyl durch Phenyl in der $\text{RR}'_2\text{Si}$ -Gruppe eine Abnahme der Löslichkeit. So ist beispielsweise $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$ in Äther leicht löslich, $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$ dagegen schwer löslich. In der Reihe XIV, XVI, XVIII, XX gilt bei Raumtemperatur folgendes:

Verbindung	Löslichkeit in THF
XIV	gut
XVI	s. gut (!)
XVIII	gering
XX	s. gering

****) Fortsetzung**

Nach dem oben Gesagten wäre aber diese Reihenfolge anzunehmen:

Verbindung	Löslichkeit in THF
XIV	gut
XVI	mäßig
XVIII	gering
XX	s. gering

Dies wird bei Temperaturen unterhalb von -50° beobachtet. Hier ist die Löslichkeitsanomalie von XVI nicht mehr gegeben, es ist - wie zu erwarten war - schwerer löslich als XIV und fällt somit bei -78° wieder aus der Reaktionslösung aus.

3. Reaktion von BSD mit Alkalimetallen

Die für die Verbindungsreaktivität maßgeblichen inneren Molekülorbitale des "Azosilan" BSD, das oberste elektronenbesetzte n- und das unterste elektronenleere π^* -Molekülorbital, liegen zum Unterschied von den entsprechenden Orbitalen der Bis(alkyl)-diimine ("Azoalkane") energetisch außergewöhnlich hoch bzw. tief. Dementsprechend vermag BSD sowohl als Elektronendonator (Reduktionsmittel) als auch als Elektronenakzeptor (Oxidationsmittel) zu wirken und beispielsweise rechts (links) im Periodensystem stehende elektronektivere (elektropositivere) Elemente (zu oxidieren) zu reduzieren :

BSD oxidiert		BSD reagiert nicht				BSD reduziert	
				Li			
Li	Be	B	C	N	O	F	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	

Die Reduktion von BSD mit elektropositiven Metallen (Lithium, Natrium, Kalium) kann dabei, wie nachfolgend berichtet sei, über das thermolabile BSD-Radikalanion bis zum BSD-Dianion führen (vgl. Lit. 5, 17, 18):



Unser besonderes Interesse galt dabei dem BSD-Radikalanion, das nach bisherigen Ergebnissen auf dem Gebiet der Radikalanionen ²¹⁾ u. a. gemäß



zerfallen sollte.

3.1. Zur Reduktion von BSD mit Alkalimetallen

3.1.1. Diäthyläther als Lösungsmittel

BSD läßt sich in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen mit Alkalimetallen ($M = \text{Li, Na, K}$) gemäß (Versuch 66)



bis zum BSD-Dianion reduzieren (Gesamtreaktion)¹⁵⁾: Es entstehen farblose, in Kohlenwasserstoffen und Diäthyläther unlösliche ¹⁾, sich an Luft entzündende Bis(alkalimetall)-bis(trimethylsilyl)-hydrazide (Li_2BSD , Na_2BSD , K_2BSD) als nicht unzersetzt schmelzende, thermisch sehr stabile Festkörper.

Die Reduktion von BSD führt offensichtlich über Zwischenstufen zum BSD-Dianion. Setzt man nämlich BSD bei -78° in Diäthyläther mit Alkalimetallen um, so wandelt sich die zunächst hellblaue BSD-Lösung unter teilweisem Verbrauch des Alkalimetalls "rasch" in eine tief-dunkelbraune Reaktionslösung (Primärreduktion), aus der dann "sehr langsam" unter weiterem Verbrauch des Alkalimetalls und Aufhellung des Reaktionsmediums die Verbindungen $M_2\text{BSD}$ ausfallen (Sekundärreduktion).

Wegen der Thermolabilität der Reaktionszwischenprodukte der zu $M_2\text{BSD}$ führenden Umsetzung von BSD mit Alkalimetallen

*) Li_2BSD ist zum Unterschied von Na_2BSD und K_2BSD in THF löslich.

(siehe unten), reduziert man bei möglichst tiefen Temperaturen und zwar im Falle von $M = Na, K$ nicht über -70° , im Falle von $M = Li$ nicht über -30° . Dabei ist die Primärreduktion der Umsetzung von BSD mit Natrium bzw. Kalium in Diäthyläther bei -78° nach etwa 3 - 4 Stunden beendet, die Sekundärreduktion nach 3 - 4 Tagen. Im Falle der entsprechenden Umsetzung von BSD mit Lithium erfolgt die Sekundärreduktion demgegenüber nur extrem langsam. Man führt letztere deshalb vorteilhaft in 3 - 4 Tagen bei -30° durch.

Entsprechend dem experimentell ermittelten Verbrauch an Alkalimetall und BSD wird das in Diäthyläther gelöste Azosilan im Zuge der Primärreduktion gemäß



formal zu einem BSD-Polyradikalanion reduziert: Die nach der Primärreduktion gebildeten dunkelbraunen Reaktionslösungen enthalten Verbindungen der ungefähren Zusammensetzung $LiBSD_3$, $NaBSD_3$, $KBSD_3$. Dabei läßt sich die etwas thermostabilere dunkelbraune Verbindung $LiBSD_3$ bei -60° vom Äther befreien und bei tiefen Temperaturen in Pentan umkristallisieren⁵⁾. Sie zersetzt sich bei -15° im Hochvakuum unter Abgabe von 1 Mol BSD pro Mol $LiBSD_3$ sowie in Folgeprodukte von $LiBSD$ (siehe unten). Zum Unterschied von $LiBSD_3$ lassen sich die Verbindungen $MBSD_n$ ($M = Na, K$) nicht isolieren. Sie zerfallen, wenn man sie vom Reaktionslösungsmittel befreit.

Der Aufbau der dunkelbraunen Verbindungen $MBSD_n$ ist noch unsicher. Die ESR-Spektren der Lösungen von $MBSD_n$ in Äther liefern übereinstimmend ein für BSD-Radikalanionen typisches¹⁸⁾ Signalquintett mit dem geforderten relativen

Intensitätsverhältnis der Linien 1 : 2 : 3 : 2 : 1 ($a_N = 6,13$ Gauss) ¹⁸⁾. Hiernach und unter Berücksichtigung des erwähnten Zerfalls von $LiBSD_3$ erscheint es möglich, daß die Verbindungen $MBSD_n$ BSD-Radikalanionen ($BSD^\ominus$) sowie mit BSD koordinierte Alkalimetallkationen ($LiBSD_2^+$, $NaBSD^+$, $KBSD^+$) enthalten. Mit einem derartigen Verbindungsaufbau wäre auch der Befund vereinbar, daß Tetrahydrofuran BSD aus der Verbindung $LiBSD_3$ zu verdrängen vermag. Andererseits muß (unter anderem im Hinblick auf die Summenformel $NaBSD_2$ und $KBSD_2$) auch mit der Möglichkeit einer Addition von BSD-Radikalanionen, die im Zuge der Primärreduktion wohl zunächst entstehen, an BSD unter Bildung von Radikalanionen des Tetraakis (trimethylsilyl)-tetrazens ²⁰⁾ gerechnet werden:



Allerdings ließe sich dann das ESR-Spektrum der Verbindungen $MBSD_n$ nur noch unter der Annahme verschwindend kleiner Kopplung des Elektrons mit den Aminstickstoffkernen des Silyltetrazens erklären.

Die weitere Reduktion der zunächst gebildeten BSD-Polyradikalanionen mit Alkalimetallen in Diäthyläther führt im Zuge der Sekundärreduktion zwangsläufig über die Stufe von BSD-Radikalanionen:



Ätherlösungen mit dem zu fordernden Verbindungen $MBSD$ sind

aber, wie dem weiter unten Stehenden zu entnehmen ist, instabil: In reversibler Reaktion disproportionieren sich die BSD-Radikalanionen gemäß



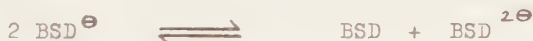
in BSD und BSD-Dianionen, wobei das Gleichgewicht wegen der Unlöslichkeit von M_2BSD in Diäthyläther weitgehend auf der rechten Seite liegt. Setzt man dementsprechend BSD und M im Molverhältnis 1 : 1 um, so reagiert BSD nur zur Hälfte unter Bildung von M_2BSD ab. Hiernach entstehen mithin die Verbindungen M_2BSD als Endprodukte der Reduktion von BSD nicht direkt durch Reduktion von BSD mit Alkalimetallen, sondern indirekt aus MBSD durch Redoxdisproportionierung.

3.1.2. Tetrahydrofuran als Lösungsmittel (Versuch 67)

Führt man die Reduktion von BSD mit Lithium nicht in Diäthyläther sondern in Tetrahydrofuran (THF) bei -78° durch, so bildet sich das BSD-Radikalanion ($M = Li$):



Man erhält eine tief-dunkelgrüne sich langsam zersetzende THF-Lösung der Verbindung $LiBSD^{*})$, welche das bereits oben erwähnte Quintettsignal im ESR-Spektrum ⁵⁾ liefert. Da Li_2BSD in THF löslich ist, kommt es hier zu keiner Ausfällung des mit $BSD^{\ominus}$ und ESD im Gleichgewicht stehenden $BSD^{2\ominus}$. Setzt man der THF-Lösung jedoch viel Pentan zu, so verschiebt sich das Gleichgewicht



erwartungsgemäß nach rechts: Es fällt augenblicklich das nunmehr im Reaktionsmedium unlösliche Li_2BSD aus. Umgekehrt läßt sich die Verbindung $LiBSD$ besonders einfach aus Li_2BSD und BSD in THF darstellen. Überschüssiges Lithium setzt sich mit $LiBSD$ in THF bei -78° nicht weiter zu Li_2BSD um ^{**)}, sondern zerfällt bei -78° sehr langsam in mehreren

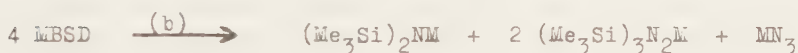
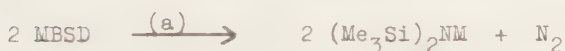
*) Die Bildung der Zwischenstufe $LiBSD_3$ wird in THF nicht beobachtet. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß THF BSD -Moleküle von $LiBSD_3$ verdrängt.

**) wegen der extrem langsam verlaufenden Reduktion von $MBSD$ mit M in THF ist eine direkte Bildung von M_2BSD bei der Umsetzung von M mit BSD auch in Äther wohl auszuschließen.

Tagen (siehe unten). Entsprechendes gilt offenbar für die Verbindungen NaBSD und KBSD, die sich wohl im Sinne obiger Gleichung aus BSD und M in THF zunächst bilden (ESR-spektroskopischer Nachweis ¹⁸⁾), aber zum Unterschied von LiBSD auch bei -78° sehr rasch zerfallen (siehe unten).

3.2. Zum Zerfall des BSD-Radikalanions

Zum Unterschied vom BSD-Dianion ist das BSD-Radikalanion instabil und thermolysiert mehr oder weniger rasch irreversibel nach folgenden Reaktionsgleichungen



in Bis(trimethylsilyl)-amid und Stickstoff (Thermolysereaktion (a)), sowie in Bis(trimethylsilyl)-amid, Tris(trimethylsilyl)-hydrazid und Azid (Thermolysereaktion (b)). Die Thermolysegeschwindigkeit der Radikalanionen hängt bei gegebener Temperatur sowohl vom Alkalimetall (Li, Na, K) der Verbindung MBSD als auch von der durch



gegebenen, vom Lösungsmittel, sowie von MBSD bestimmten Gleichgewichtskonzentration an MBSD ab.

Ist die Gleichgewichtskonzentration an MBSD wie im Falle von LiBSD in THF groß, so erfolgt selbst bei -78° MBSD-Zerfall. Synthetisiert man demgemäß LiBSD aus Lithium und BSD in THF bei -78° , so thermolysieren etwa 10% des gebildeten LiBSD bereits während der Darstellung.

"Stabiler" ist demgegenüber LiBSD in Diäthyläther wegen der sehr kleinen LiBSD-Konzentration im Gleichgewicht mit BSD und ätherunlöslichem Li_2BSD . Selbst bei -55° beobachtet man noch keine Verbindungsthermolyse. Zum Unterschied von LiBSD zersetzen sich aber NaBSD und KBSD trotz ihrer geringeren Gleichgewichtskonzentration bei -55° in Diäthyläther. Offensichtlich sind demnach die Verbindungen NaBSD und KBSD als solche instabiler als die Verbindung LiBSD.

Der prozentuale Anteil der Thermolysereaktionen (a) und (b) an der Gesamtthermolyse von MBSD, das durch Umsatz von BSD und M bzw. von BSD und M_2BSD im Molverhältnis 1 : 1 zugänglich ist, hängt von der Reaktionstemperatur, vom Reaktionsmedium und vom Alkalimetall ab (vgl. Tabelle 4). Läßt man beispielsweise MBSD in Diäthyläther zerfallen, so beobachtet man mit sinkender Reaktionstemperatur (-25° , -55°) eine Abnahme des Reaktionsanteils (a) zu Gunsten (b). Der Temperatureffekt kommt im Falle von KBSD besonders stark zum Tragen. Der Zerfall von MBSD in verschiedenen Reaktionsmedien (Et_2O , THF) erfolgt bei wachsender Basizität des Lösungsmittels bevorzugt auf dem Weg (b). Ein Einfluß des Alkalimetalls von MBSD auf das Verhältnis der Reaktionsverzweigung (a)/(b) wurde insbesondere bei tiefen Temperaturen (-55°) beobachtet: In der Reihenfolge Li, Na, K nimmt der Anteil der Thermolyse nach (a) zu Gunsten von (b) ab. Letzteres dokumentiert sich besonders eindrucksvoll im Falle der praktisch nach (a) erfolgenden Zersetzung von LiBSD bzw. nach (b) erfolgenden Zersetzung von KBSD (in THF bei -55°).

Tabelle 4: Prozentualer Anteil der Reaktionen (a), (b), (c) an der Thermolyse von LiBSD , dargestellt nach: $\text{M}_2\text{BSD} + \text{BSD} \rightleftharpoons 2 \text{LiBSD}$

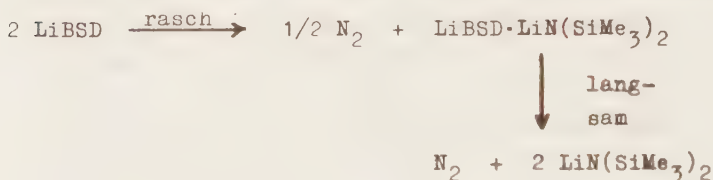
Metall	Et ₂ O, -25°			Et ₂ O, -55°			THF, -55° ***		
	%a *)	%b *)	%c *)	%a *)	%b *)	%c *)	%a *)	%b *)	%c *)
Li	74	26	0	**)	**))	**))	100	0	0
Na	68	32	1	44	56	2	38	62	12
K	51	49	1	15	85	2	0	100	18

*) Die Prozentangaben sind im Falle der Reaktionen (a) und (b) auf (a) + (b) = 100 %, im Falle von (c) auf (a) + (b) + (c) = 100 % bezogen.

**) Die Thermolyse von LiBSD erfolgt in Diäthyläther bei -55° noch extrem langsam

*** Der prozentuale Anteil der Reaktionen (a), (b), (c) an der Thermolyse von LiBSD , dargestellt nach $\text{Li} + \text{BSD} \rightarrow \text{LiBSD}$, im Lösungsmittel THF beträgt für LiBSD : 100 % a, 0 % b, 0 % c; für NaBSD : 57 % a, 43 % b, 55 % c; für KBSD 34 % a, 66 % b, 71 % c (für % Angaben vgl. *)

Die Thermolyse von LiBSD gemäß (a) wickelt sich in zwei Stufen ab: Zunächst führt sie rasch nach 1. Reaktionsordnung ⁵⁾ zu 50 %iger Zersetzung von LiBSD (Primärthermolyse), dann - sehr viel langsamer - zum vollständigen Zerfall von LiBSD (Sekundärthermolyse). Dieser Befund zwingt zu der Annahme, daß im Zuge der Primärthermolyse entstehendes Bis-(trimethylsilyl)-lithiumamid noch unzersetztes LiBSD durch Bildung eines Adduktes zu stabilisieren vermag, welches dann bei der Sekundärthermolyse nur noch langsam weiter zerfallen kann:



Möglicherweise thermolysieren auch NaBSD und KBSD in zwei Stufen zu den Produkten der Reaktion (a). Wegen der sehr kleinen Konzentration beider Verbindungen in THF und wegen des prozentual kleineren Anteils der Thermolysereaktion (a) konnte die Annahme experimentell noch nicht eindeutig bewiesen werden.

Im Falle der NaBSD- und KBSD-Thermolyse beobachtet man auch bei tiefen Temperaturen die Bildung geringer Mengen an Disproportionierungsprodukten von BSD ¹⁷⁾ (Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin und Stickstoff) neben den nach (a) und (b) zu erwartenden Reaktionsprodukten, wenn man MBSD aus M₂BSD und BSD darstellt (vgl. Tabelle). Offensichtlich vermag das mit MBSD und M₂BSD im Gleichgewicht stehende, normalerweise erst bei höheren Temperaturen disproportionierende ¹⁷⁾ BSD unter den Reaktionsbedingungen bereits bei tiefen Tempera-

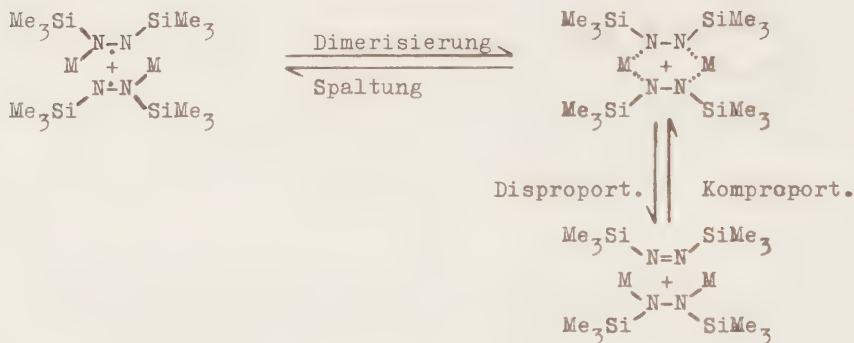
turen zu thermolysieren (Thermolysereaktion (c)):



Die Thermolysereaktion (c) wird zur Hauptreaktion, wenn NaBSD bzw. KBSD nicht gemäß $\text{BSD} + \text{M}_2\text{BSD} \rightarrow 2 \text{ M BSD}$, sondern aus BSD und Natrium bzw. Kalium in THF dargestellt wird. Die BSD-Disproportionierungsprodukte entstehen dann selbst bei -78° bei der Reduktion von BSD in hoher Ausbeute (im Falle von Na 55 %, im Falle von K 71 % $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$, vgl. Tabelle 1) neben den Produkten der Reaktionen (a) und (b). M BSD (M = Na, K) wird hiernach vorteilhaft aus BSD und M_2BSD synthetisiert, falls THF als Lösungsmittel verwendet werden soll.

3.3. Diskussion der Ergebnisse

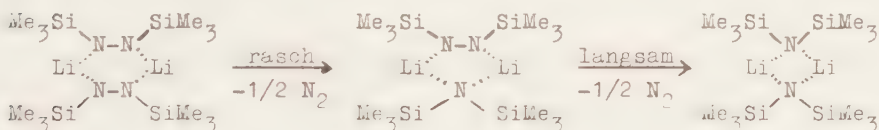
Ähnlich wie bei den mit MBSD verwandten Metallketylen ²¹⁾ existieren wohl auch im Falle von MBSD monomere und dimere Moleküleinheiten. Offensichtlich steht aber das Molekülaggregat (MBSD)₂ nicht nur mit seinen Molekülteilen MBSD, sondern auch mit seinen Disproportionierungsprodukten BSD und M₂BSD im Gleichgewicht:



Die Gleichgewichtslage wird dabei durch das Lösungsmittel, durch das Metallkation, durch die Verbindungskonzentration sowie durch die Thermolysetemperaturen bestimmt: Nicht-basische (basische) Lösungsmittel, in denen M₂BSD unlöslich ist (MBSD solvatisiert wird) verschieben das Gleichgewicht nach rechts (links). Offenbar läßt sich monomeres MBSD in nur schwach solvatisierendem Diäthyläther auch durch Komplexbildung mit BSD bzw. KN(SiMe₃)₂ stabilisieren ⁵⁾. Darüber hinaus muß abnehmende Koordinationstendenz von M bezüglich Stickstoff (Li > Na > K), abnehmende Konzentration von MBSD im Reaktionsmedium, sowie zunehmende Thermolysetemperatur zu

einer Gleichgewichtsverschiebung nach links führen.

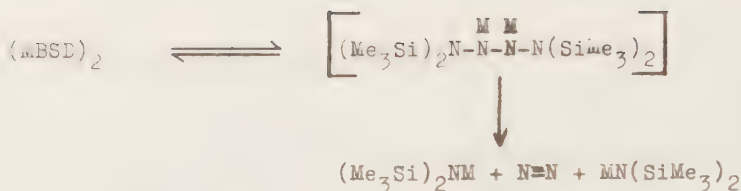
Die Lösung von LiBSD in THF enthält wohl im wesentlichen nur Verbindungsdimere, da die ausschließlich nach (a) erfolgende LiBSD-Thermolyse in THF, an der mindestens zwei Verbindungsmoleküle beteiligt sein müssen, streng nach der 1. Reaktionsordnung abläuft. Dabei erscheint das bevorzugte Vorliegen von $(\text{LiBSD})_2$ unter Berücksichtigung der großen Koordinationstendenz von Li^+ sowie der vergleichsweise hohen Verbindungskonzentration *) durchaus plausibel. Berücksichtigt man darüberhinaus, daß LiBSD durch $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Komplexierung stabilisiert wird und das $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Lösung dimer vorliegt, so läßt sich der summarische Gesamt- ablauf der LiBSD-Thermolyse folgendermaßen formulieren:



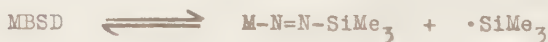
Entsprechendes gilt wohl für die NaBSD- und KBSD-Thermolyse.

Aus dem Besprochenen folgt mithin, daß die Thermolysereaktion (a) im Falle von LiBSD (entsprechendes gilt auch für NaBSD und KBSD) über das Verbindungsdimere führt, das sich möglicherweise nach vorangehender Verbindungsisomerisierung zu einem Tetrazanderivat in Bis(trimethylsilyl)-amid und Stickstoff zersetzt:

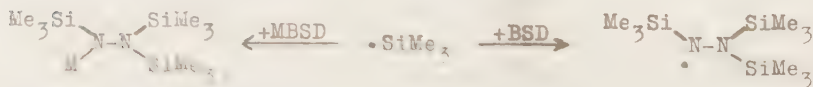
*) Wegen der Unlöslichkeit von Na_2BSD und K_2BSD in THF ist die Konzentration von NaBSD und KBSD in THF klein.



Die Thermolysereaktion (b) geht demgegenüber wohl von einem Verbindungsmonomeren aus, da ihr prozentualer Anteil nach unseren Ergebnissen immer dann zu Ungunsten von (a) steigt, wenn die gegebenen Reaktionsbedingungen einer Molekulaggregation entgegenwirken. Die Thermolyse der radikal-anionen könnte dabei durch folgende, in der Reihe $\text{LiBSD} < \text{NaBSD} < \text{KBSD}$ zunehmend leicht ablaufende, von uns "erhoffte" Spaltungsreaktion eingeleitet werden:



Für das Silbiradikal bestünde dann die Möglichkeit sich an MBSD sowie an im Gleichgewicht mit MBSD und M_2BSD stehendes BSD zu addieren



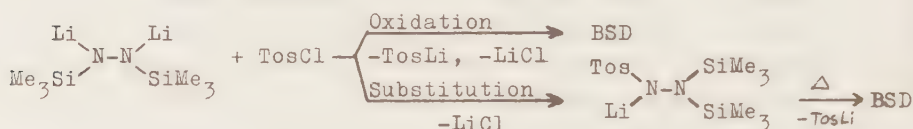
während ein solches Trimethylsilyldiimid M-N=N-SiMe_3 - wie aus analogen, anal. Versuchen folgt ¹⁷⁾ - zu Bis(trimethylsilyl)-amid und Azid abreagieren müßte:



Die aus Trimethylsilyl-radikalen und BSD hervorgegangenen Tris(trimethylsilyl)-hydrazylradikale könnten andererseits Zwischenprodukte der Thermolysereaktion (c) sein. Nach unseren Ergebnissen setzen sich nämlich Tris(trimethylsilyl)-hydrazylradikale in einer Kettenreaktion mit weiteren BSD zu Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin und Stickstoff um ²⁸⁾. Mithin veranschaulichen die drei letzten Reaktionsgleichungen insgesamt eine (noch hypothetische) mechanistische Möglichkeit für den Ablauf der Thermolysereaktionen (b) und (c). Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin kann natürlich auch durch Reaktion von Tris(trimethylsilyl)-hydrazylradikalen mit M₂BSD entstehen. Möglicherweise bildet sich das Hydrazin im Falle der Thermolyse von M₂BSD - dargestellt aus BSD und M₂BSD (bzw. aus BSD und M) - bevorzugt in THF auf ersterem (auf letzterem) Wege.

4. Thermolyse silylierter Tosylhydrazide

Bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-bis-(lithium)-hydrazid mit Tosylchlorid wurde die Bildung von BSD in zwei Stufen beobachtet (vgl. Kap. 2): Zunächst entstehen bei -78° 46 % BSD, dann bei 120° nochmals 23 % BSD. Dieses Ergebnis wurde folgendermaßen gedeutet:



Von Interesse war insbesondere die Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)-tosyl-lithiumhydrazid als neuartige Quelle für silylierte Diimine. Um den Anwendungsbereich dieser Darstellungsmethode zu überprüfen, wurde eine Reihe silylierter Tosylhydrazide dargestellt und thermolysiert. Dabei zeigte sich, daß die Methode insbesondere zur Synthese leichtflüchtiger silylierter Diimine wie BSD oder auch MSD

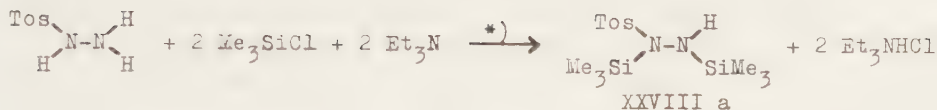
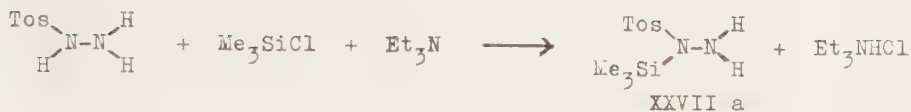


genutzt werden kann.

4.1. Darstellung silylierter Alkalimetall-tosylhydrazide

a. Darstellung silylierter Tosylhydrazine

Tosylhydrazin wird von Trimethylchlorsilan nur in Anwesenheit von Basen wie Triäthylamin silyliert. Dabei entsteht, wenn man TosN_2H_3 , Me_3SiCl , NEt_3 im Molverhältnis 1 : 1 : 1 (im Molverhältnis 1 : 3 : 3) umsetzt 1-Mono(trimethylsilyl)-tosylhydrazin (1,2-Bis(trimethylsilyl)-tosylhydrazin):
(Versuche 49, 50)



XXVII a (XXVIII a) läßt sich auch durch Reaktion von Tosylhydrazin mit Trimethylsilyl-dimethylamin, Bis(trimethylsilyl)-acetamid sowie Trimethylsilyl-methylsulfan im Molverhältnis 1 : 1 (im Molverhältnis 1 : 2 bei höheren Temperaturen) gewinnen. **) Dabei darf die Reaktionstemperatur nicht über 90° ansteigen, da sonst Bildung von Hexamethyldisiloxan beobachtet wird.

Zur Synthese des XXVII a isomeren 2-Mono(trimethylsilyl)-tosylhydrazins (XXVII b) wurde versucht, XXVII a katalytisch in XXVII b umzulagern. Es wurden sowohl saure als auch basische Katalysatoren eingesetzt. Nur in Anwesenheit von $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ beobachtet man eine geringfügige Umsetzung (ca. 1%) bei Raumtemperatur.

Eine direkte Synthese von XXVII b durch Silylierung von Tosylhydrazin beispielsweise mit Trimethylsilyl-dimethylamin, Bis(trimethylsilyl)-acetamid, Trimethylsilyl-methylsulfan sowie Trimethylaloxensilan in Anwesenheit von Basen (z. B. Et_3N) ist nicht möglich, man erhält ausschließlich XXVII a. Dagegen läßt sich XXVII b durch Umsetzung von Tosylchlorid mit dem Isomeren-gemisch des Bis(trimethylsilyl)-hydrazins gewinnen:



*) = Me_3SiCl - und Et_3N -Überschuß

**) Versuch 51 a, b - 53 a, b.

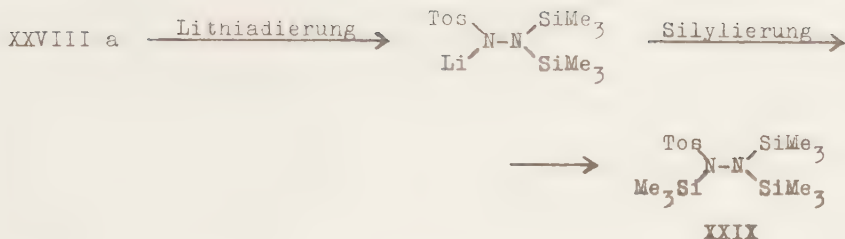
Die Umsetzung (Versuch 54) führt bei -78° zu einem Isomergemisch von etwa 10 % XXVII a sowie 90 % XXVII b, bei Raumtemperatur zunächst zu einem Isomergemisch von etwa 50 % XXVII a und 50 % XXVII b, welches sich allmählich in reines XXVII a verwandelt. XXVII a läßt sich durch Umkristallisieren des XXVII a/XXVII b-Gemisches in Äther/Pent bei -78° von XXVII b wässern. Interessanterweise gelingt die Tosylierung von reinem 1,1- bzw. reinem 1,2-Bis(trimethylsilyl)-hydrazin nicht, sondern nur in Anwesenheit von Spuren des Isomeren. Dabei wird offenbar das symmetrische 1,2-Bis(trimethylsilyl)-hydrazin tosyliert, da dessen Konzentration im Reaktionsgemisch zuerst abnimmt.

2,2-Bis(trimethylsilyl)-tosylhydrazin (XXVIII b) entsteht entsprechend XXVII b in einfacher Weise aus Tosylenchlorid und Tris(trimethylsilyl)-hydrazin bei 70° (Versuch 55 a)



XXVIII b lagert sich zum Unterschied zu XXVII b bei Raumtemperatur nicht in XXVIII a um, falls man saure bzw. basische Katalysatoren fernhält. XXVIII b entsteht auch aus XXVIII a nach dessen Umwandlung in das Lithiumsalz durch Hydrolyse (Versuch 55 b).

Zur Darstellung von Tris(trimethylsilyl)-tosylhydrazin (XXIX) (Versuch 65) führt man XXVIII a zunächst in das Lithiumsalz über (s. unten) und setzt dieses dann mit Trimethylchlorsilan um:



Entsprechend XXVIII a läßt sich auch Bis(phenyldimethylsilyl)-tosylhydrazin synthetisieren (Versuch 56).

Über einige Eigenschaften der neugewonnen silylierten Tosylhydrazine unterrichtet die Tabelle 5.

Formel	Fp	$^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen δ -Werte $\pm 0,3$ Hz (Lösungsmittel) ^{a)}
$\begin{array}{c} \text{Tos} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{H} \end{array}$	98°	-20,0 (Bz) -19,5 (Meth) -18,5 (Ä) -18,0 (THF)
$\begin{array}{c} \text{Tos} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{SiMe}_3 \end{array}$	92°	+1,5 (THF) +2,0 (Ä)
$\begin{array}{c} \text{Tos} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \end{array}$	102°	-19,5/-7,5 (Bz) ^{b)} -18,0/-6,5 (Ä) -18,5/-7,0 (Meth) ^{b)} -18,0/-6,0 (THF)
$\begin{array}{c} \text{Tos} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{SiMe}_3 \end{array}$	118°	-2,0 (THF) -2,5 (Ä)

Formel	Fp	¹ H-NMR-Verschiebungen δ-Werte ± 0,3 Hz (Lösungsmittel) ^{a)}
$\begin{array}{c} \text{Tos} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$	103°	-3,5/-24,5 (Meth) ^{c)}
$\begin{array}{c} \text{Tos} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Li} \quad \text{SiMe}_3 \end{array}$	zers. 60°/HV	+15 (THF)
$\begin{array}{c} \text{Tos} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{K} \quad \text{SiMe}_3 \end{array}$	zers. 80°/HV	+20 (THF)
$\begin{array}{c} \text{Tos} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Li} \quad \text{SiMe}_3 \end{array}$	zers. 120°/HV	+2,0
$\begin{array}{c} \text{Tos} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_2\text{PhSi} \quad \text{SiPhMe}_2 \end{array}$	72°	-23,1/-35,0 (Meth) ^{b)}
$\begin{array}{c} \text{Tos} \quad \text{SiPhMe}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Li} \quad \text{SiPhMe}_2 \end{array}$	zers. 140°/HV	-4,0 (THF)

a) A = Ather, THF = Tetrahydrofuran, Meth = Methylenchlorid
Bz = Benzol

b) Flächenverhältnis 1 : 1

c) Flächenverhältnis 2 : 1

b. Darstellung silylierter Alkalimetall-tosylhydrazide

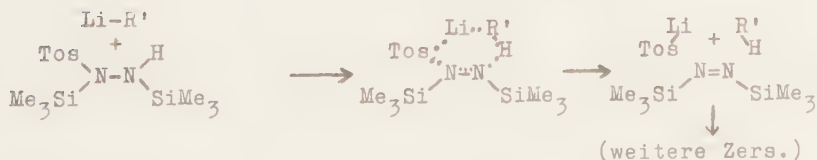
Durch Metallierung von XXVIII a mit Lithium-butyl bzw. -bis(trimethylsilyl)-amid bei 0° erhält man Bis(trimethylsilyl)-lithium-tosylhydrazid (Versuch 57 a, b):



Daß dabei Lithium 1ständig steht, folgt aus der Tatsache, daß in TosN_2H_3 der 1ständige Wasserstoff am besten sichtbar ist, und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Trimethylsilylprotonensignal zu sehen ist und daß die Hydrolyse von XXVIII c zu XXVIII b führt. Zur Lithiädierung verwendet man zweckmäßig $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, da in der Reihenfolge $\text{LiBu} < \text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ zunehmend höhere Ausbeuten an XXVIII c erzielt wird.



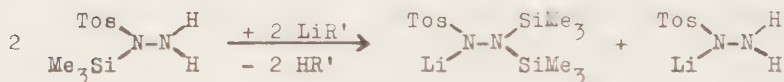
Die Ausbeuteerniedrigung hängt offenbar zusammen mit folgenden Nebenreaktion zusammen:



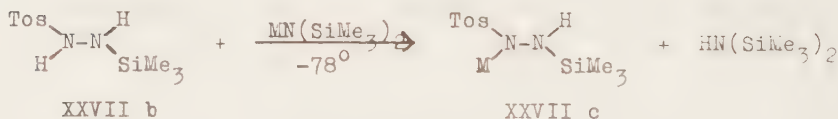
*) R = Bu, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

Ganz entsprechend läßt sich auch $\text{TosN}_2\text{Li}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ durch Reaktion von $\text{TosN}_2\text{H}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ gewinnen.
(Versuch 58)

Die Synthese von Alkalimetall-mono(trimethylsilyl)-tosylhydrazid (XXVII c) bereitet größere Schwierigkeiten als die Synthese von XXVIII c. So läßt sich XXVII c nicht aus XXVII a und LiR' gewinnen, (Versuch 59) da offenbar folgende Reaktion abläuft:



(Hydrolyse liefert TosN_2H_3 und XXVIII b). Erfolgreich verläuft demgegenüber die Metallierung von XXVII b bei tiefen Temperaturen (Versuch 60)



Ausbeute und Haltbarkeit von XXVII c nehmen dabei mit Gewicht von M, also in der Reihenfolge Li, Na, K zu. So entsteht beispielsweise das Lithiumsalz in 30 %iger Ausbeute, es ist bei -78° etwa einen Tag haltbar. Andererseits bildet sich das Kaliumsalz (Versuch 61) in 50 %iger Ausbeute, es ist bei Raumtemperatur wochenlang haltbar.

4.2. Thermolyse silylierter Alkalimetall-tosylhydrazide

a. Darstellung von Bis(trimethylsilyl)-diimin

Lithium-bis(trimethylsilyl)-tosylhydrazid zerfällt im Hochvakuum bei 180° unter Bildung von BSD in 90%iger Ausbeute (Versuch 62)



Das Verfahren ist mithin sowohl bezüglich der BSD-Ausbeute als auch bezüglich des Arbeitsaufwands der Synthese von Ausgangsprodukten vorteilhafter als das weiter oben beschriebene Darstellungsverfahren für BSD (Versuch 26). Ganz entsprechend läßt sich als Thermolyseprodukt von Lithium-bis(phenyldimethylsilyl)-tosylhydrazid massenspektrometrisch neben den Erwartungsprodukten (z. B. $(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{N}_2)^+$, $(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Si}_2\text{N}_2)^+$) auch $(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Si}_2\text{N}_2)^+$ beobachten (Versuch 63). Wegen der geringen Flüchtigkeit des silylierten Diimins kommt die Methode aber nicht zur präparativen Darstellung in Frage. Die Thermolyse silylierter Tosylhydrazine eignet sich nur für die Darstellung leicht-flüchtiger Diimine (also beispielsweise von Silyldiimininen mit siliciumgebundenen H-Atomen).

b. Darstellung von Mono(silyl)-diiminen: Zur Kenntnis von Mono(trimethylsilyl)-diimin

Die Thermolyse von Alkalimetall-mono(trimethylsilyl)-tosylhydraziden bei 90° führt hauptsächlich zu Hexamethyldisiloxan (Versuch 64 a,b). Darüberhinaus läßt sich aber in dem entstandenen Thermolysegas u. a. Mono(trimethylsilyl)-diimin (MSD) massenspektroskopisch nachweisen.



Im Falle von M=Li ist die Ausbeute an MSD sehr klein, im Falle von M=K klein.

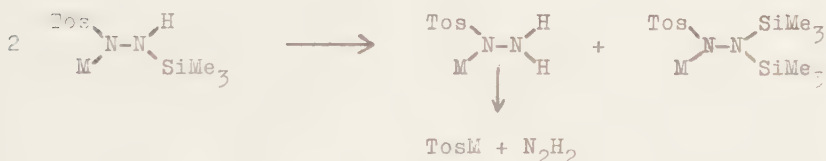
Das gebildete Thermolysegas enthält neben (Me₃Si)₂O und MSD u.a. auch: (Me₃Si)₂N₂H₂, (Me₃Si)₂N₄H₂, Me₃SiNH₂, Me₃SiN₃ und N₂. Offenbar entstehen mithin auch die (entsprechend der BSD-Zersetzung gebildeten) Thermolyseprodukte von MSD in beachtlichen Ausbeuten:



Die besagten Produkte entstehen dabei während der Thermolyse im Edukt sowie aus gebildetem MSD auf dem Wege zum Massenspektrometer an den Glaswänden. Letzteres folgt aus dem Befund, daß die MSD-Ausbeute mit fallender (steigender) Tempe-

ratur der Glaswände abnimmt (zunimmt). Offenbar ist die Adsorptionskraft von Glas für MSD beachtlich. Adsorbiertes MSD kann mit weiterem MSD des Thermolysegas zu den MSD-Thermolyseprodukten abreagieren.

Auffallenderweise enthält das Thermolysegas auch $(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}_2\text{H}_3$, N_2H_4 , HN_3 , NH_3 und N_2H_2 . Die Bildung dieser Produkte scheint für eine Zersetzung gemäß:



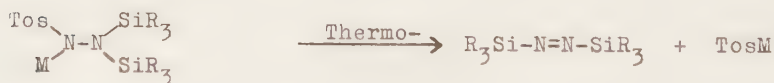
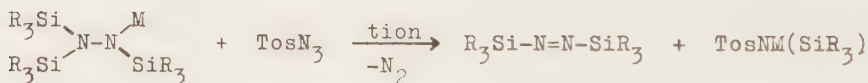
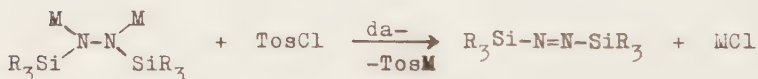
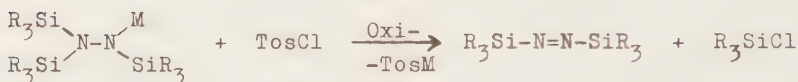
wobei entstehendes N_2H_2 mit MSD bzw. mit sich selbst nach folgenden Wegen abreagieren könnte:



Kondensiert man das Thermolysegas an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger, erhält man einen roten Belag, der sich bei etwa -155° unter Stickstoffentwicklung entfärbt. Die rote Farbe des Mischkondensats geht dabei höchstwahrscheinlich auf MSD zurück, das entsprechend der mono(organyl)-mono(silyl)-diiminen rot sein sollte ¹⁹⁾.

5. Zusammenfassung

Silylierte Diimine lassen sich einerseits durch Oxidation von Tris(silyl)-mono(alkalimetall)- bzw. Bis(silyl)-bis(alkalimetall)-hydraziden mit Tosylchlorid oder (im ersten Fall) mit Tosylazid, andererseits durch Thermolyse von Tris- bzw. Bis(silyl)-tosyl-alkalimetallhydraziden synthetisieren:



Dabei erfolgt die Reaktion mit Tosylchlorid zum Unterschied von der Reaktion mit Tosylazid nur zum Teil unter Oxidation des silylierten Hydrazids. Gleichzeitig beobachtet man u.a. Substitution des Metalls der Alkalimetallhydrazide durch den Tosylrest:

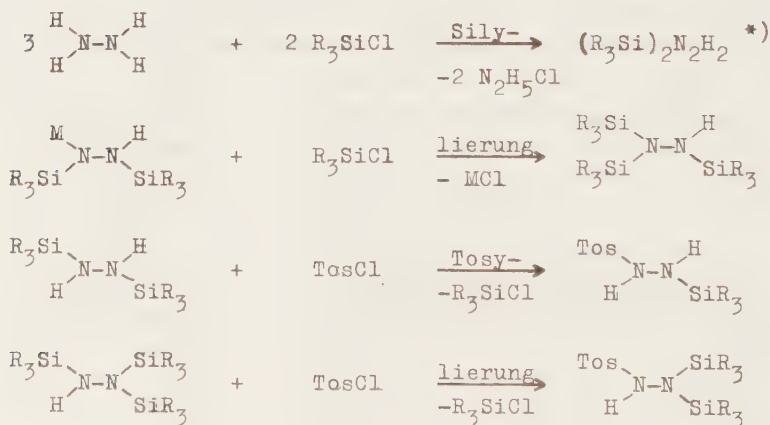


D.h., die Ausbeute an silylierten Diiminen ist im Falle der Oxidation mit Tosylchlorid kleiner als im Falle der Oxidation mit Tosylazid.

Die Thermolysereaktion liefert hervorragende Ausbeuten an Bis(silyl)-diiminen, falls diese leicht-flüchtig sind. Schwer-flüchtige bis(silyl)-diimine verbleiben offensichtlich zu lange in der Thermolysezone und zersetzen sich dann in die typischen Thermolyseprodukte silylierter Diimine. Das Thermolyseverfahren lässt sich auch zur Darstellung von Mono-silyl-diimin nutzen, allerdings sind hier die Ausbeuten bescheiden und die Trennung des Mono(silyl)-diimins von den ebenfalls gebildeten "Nebenthermolyseprodukten" erscheint wegen der beträchtlichen Thermolabilität der Verbindung schwierig. Immerhin gestattete dieses Verfahren die erstmalige Synthese eines einfachen silylierten Diimins, des Mono(trimethylsilyl)-diimins. Nach vorläufigen Untersuchungen reihen sich die Eigenschaften dieser Verbindung gut in die Eigenschaften von Bis(trimethylsilyl)-diimin sowie (ebenfalls durch Thermolyse eines N-alkylisrazids zugängliches) Diimin ein:

Diimin	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$	$\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$
Farbe	blau	rot	gelb
Thermolyse- temperatur	-35°	-155°	-180°
hauptprod.	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2, \text{N}_2$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$ + N_2	$\text{N}_2\text{H}_4, \text{N}_2$

Die für die Oxidations- bzw. Thermolyseverfahren benötigten silylierten Hydrazide wurden durch Metallierung mittels Alkalimetall-organylen bzw. Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)-amiden aus silylierten Hydraziden gewonnen, letztere wiederum im wesentlichen durch Silylierung von Hydrazinen sowie silylierten Alkalimetall-hydraziden mit Trimethylchlorsilan bzw. Tosylierung von Silylhydrazinen mit Tosylchlorid:



*) Isomerengemisch bestehend aus 1,2 bzw 1,1 Bis(silyl)-hydrazin

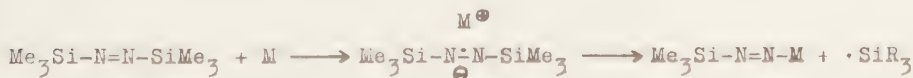
Folgende silylierten Hydrazine konnten dabei erstmals gewonnen werden:

①	PhMe ₂ Si	PhMe ₂ Si	Ph ₂ MeSi	Ph ₂ Me ₂ Si	Ph ₂ MeSi
②	PhMe ₂ Si	H	H	Me ₃ Si	Me ₃ Si
③	H	PhMe ₂ Si	Ph ₂ MeSi	PhMe ₂ Si	Ph ₂ MeSi
④	H	H	H	H	H

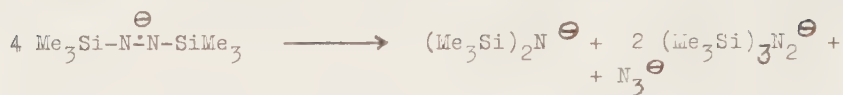
①	Ph ₃ Si	PhMe ₂ Si	Ph ₂ MeSi	Tos	Tos
②	Me ₃ Si	H	H	Me ₃ Si	H
③	Ph ₂ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	H	Me ₃ Si
④	H	Me ₃ Si	Me ₃ Si	H	H

①	Tos	Tos	Tos	Tos	Tos
②	Me ₃ Si	H	Me ₃ Si	PhMe ₂ Si	Ph ₂ MeSi
③	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	PhMe ₂ Si	Ph ₂ MeSi
④	H	Me ₃ Si	Me ₃ Si	H	H

Die Darstellung silylierter Diimide durch Umwandlung von Bis(trimethylsilyl)-diimin auf dem Wege



ließ sich nicht verifizieren. Zwar wird Bis(trimethylsilyl)-diimin von Alkalimetallen in Tetrahydrofuran zum Radikal-anion, in Diäthyläther zum Dianion reduziert, das Radikal-anion zerfällt jedoch auf folgenden zwei Wegen:



Möglicherweise erfolgt jedoch letztere Reaktion über das Trimethylsilyl-alkalimetall-diimid.

6. Experimenteller Teil

6.1. Analysen-, Meß-, spektroskopische- und Arbeitsmethoden

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Reinststickstoff (siehe unten) in einer Hochvakuumapparatur durchgeführt.

Zur quantitativen Bestimmung entwickelter Stickstoffvolumina ist die Apparatur an eine modifizierte Töpler-Pumpe angeschlossen.

Die Vereinigung der Reaktionspartner A und B erfolgt derartig, daß man in zwei durch eine Gabel verbundenen Kolben, die unter Stickstoff die Reaktanden A und B einbringt und sie anschließend mit flüssigem Stickstoff bei -196° einfriert. Sodann wird die an die Hochvakuumapparatur angeschlossene Gabel evakuiert, die Lösungen von A und B auf die gewünschte Temperatur aufgetaut und dann portionsweise über die Gabel miteinander vereinigt. Nach dem erneuten Einfrieren der Reaktionslösung kann der in Freiheit gesetzte Stickstoff getöplert werden.

Benzol, Toluol, Pentan und Äther waren über Natriumdraht getrocknet, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff wurden einige Stunden über P_2O_5 unter Rückfluß gekocht und abdestilliert. Tetrahydrofuran wurde zuerst mit Eisen-II-salz und KOH, dann zweimal über Natrium gekocht und die jeweils benötigte Menge aus einer mit Natriumdraht beschickten Umlaufapparatur abdestilliert.

Monoglyme wurde mittel Molekularsieb getrocknet (Absolutierung mit P_2O_5 oder Na führen zur Zersetzung der Substanz).

Stickstoff als Schutzgas wurde zur Entfernung von Restsauerstoff über einen geheizten Cu-Katalysator und anschließend zur Trocknung durch mit Calciumchlorid, Kaliumhydroxid und Magnesiumperchlorat beschickte Türme geleitet.

Die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennung der Substanzen. Halogen wurde nach VOLHARD bestimmt, die Bestimmung des Metallgehaltes von Alkalimetallhydraziden erfolgte durch acidimetrische Titration der in Wasser gelösten Substanzen gegen Methylrot als Indikator.

Folgende Geräte standen zur Aufnahme von Spektren zur Verfügung:

1. Kernresonanzspektrometer VARIAN A-60 (chemische Verschiebungen sind in Hz angegeben, als interner Standard diente Tetramethylsilan = i-TMS)
2. VARIAN-Massenspektrometer des Typs CH-7
3. PERKIN-ELMER-Infracord und PERKIN-ELMER-Spektrometer 21

Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten in einer BECKMANN-Apparatur (kryoskopisch, Lösungsmittel: Benzol) oder massenspektrometrisch.

Die erhaltenen silylierten Alkalimetall-hydrazide bzw. die als Festsubstanzen angefallenen silylierten Hydrazine wurden vor der Analyse jeweils mehrere Stunden am Hochvakuum getrocknet.

6.2. Ausgangssubstanzen

Trimethylchlorsilan, Dimethylchlorsilan, Methyltrichlorsilan, Diphenyldichlorsilan, Dimethylamin, Triäthylamin, Lithiumbutyl (als 15 %ige Lösung in Hexan), Natriumamid, 1.2 Dichloräthan, p-Benzochinon, Tosylchlorid, Benzosulfonylchlorid standen zur Verfügung.

Lithiummethyl²³⁾, Natriumbutyl²⁴⁾, Kaliummethyl²⁵⁾, Natriumtertiärbutylat²⁴⁾, Kaliumtertiärbutylat²⁵⁾, Hexamethyldisilazan²⁶⁾, N-Lithium-hexamethyldisilazan, Trimethylsilyl-methylsulfan²⁸⁾, Triphenylchlorsilan¹¹⁾, Phenyldimethylchlorsilan¹¹⁾, Tosylhydrazin²⁹⁾, Bis(trimethylsilyl)-hydrazin¹⁴⁾, sowie Tris(trimethylsilyl)-hydrazin³⁰⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Tosylazid bzw. Benzosulfonylazid wurden durch Umsatz von Tosylchlorid bzw. Benzosulfonylchlorid mit Natriumazid in Aceton/Wasser gewonnen, Kaliumamid durch Reaktion von Kalium mit flüssigem Ammoniak (als Katalysator dient $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$), N-Kalium-hexamethyldisilazan analog N-Lithium-hexamethyldisilazan (s. oben) aus Hexamethyldisilazan und Kaliumamid, Trimethylsilyl-dimethylamin aus Dimethylamin und Trimethylchlorsilan. Die Absolutierung von Hydrazin erfolgte zunächst durch 4stündiges Kochen über KOH, dann durch Trocknen mittels gewichtsgleicher Mengen von BaO (das 12 Std. bei 110° am Hochvakuum ausgeheizt war).

Darstellung von Bis(triphenylsilyl)-hydrazin

Die Literaturvorschrift¹³⁾ wurde wie folgt modifiziert:
126 mmol Triphenylchlorsilan in 200 ml Äthylenchlorid werden zu 189 mmol Hydrazin, gelöst in 50 ml Äthylenchlorid, ge-

tropft. Nach dreistündigem Rückflußkochen filtriert man vom Hydrazinhydrochlorid ab, und kristallisiert das in 97 %iger Ausbeute anfallende farblose Bis(triphenylsilyl)-hydrazin nach dem Abziehen des Methylenchlorid aus Ather um.

Darstellung von Methyl-diphenyl-chlorsilan

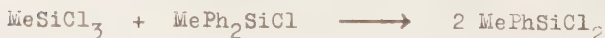
289 mmol Methyltrichlorsilan in 100 ml Ather werden im Laufe von 2 1/2 Stunden unter starkem Rühren mit 578 mmol 0,3 molarem Phenylmagnesiumbromid versetzt. Anschließend kocht man noch 2 1/2 Stunden unter Rückfluß, filtriert das ausgefallene MgClBr ab. Nach erneutem 2 1/2stündigem Rückflußkochen filtriert man abermals, kondensiert das Lsm. ab und destilliert das Reaktionsgemisch über eine Füllkörperkolonne. Bei 85°/Hochvakuum geht das Methyl-diphenyl-chlorsilan in 60 %iger Ausbeute über.

Bemerkung zur Reaktion

Beim Zutropfen von PhMgBr zu MeSiCl_3 entsteht - trotz eines sehr großen Überschusses an MeSiCl_3 - zu Anfang der Reaktion neben MePhSiCl_2 und MePh_2SiCl auch MePh_3Si . So bleibt also nach Zugabe der äquimolekularen Menge an PhMgBr immer unumgesetztes MeSiCl_3 zurück. Die günstigste Reaktionszeit liegt etwa bei 7 Stunden, da bei einer Reaktionszeit < 5 Stunden die Bildung von MePh_2SiCl nach



noch nicht genügend weit fortgeschritten ist. Bei einer Reaktionszeit > 7 Stunden jedoch setzt sich unumgesetztes MeSiCl_3 mit MePhSiCl_2 gemäß

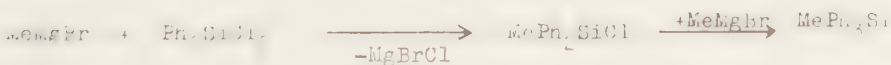


um und vermindert so dessen Ausbeute wieder.

Reaktionszeit in Std.	Ausbeute an MePh_2SiCl in %
5	40
10	35
37	25
97	10

Vorlegen von PhMgBr und Zutropfen von MeSiCl_3 bewirkt zwar einen Unterschub von MeSiCl_3 und unterdrückt dessen Reaktion mit schon gebildetem MePh_2SiCl fast völlig, bevorzugt jedoch die Bildung von MePh_3Si .

Die Umsetzung von Ph_2SiCl_2 mit MeMgBr führte in über 50 %iger Ausbeute zu MePh_2Si , da infolge der größeren Reaktionszeit von MeMgBr (im Vergleich zu PhMgBr) die Reaktion nicht beim gewünschten MePh_2SiCl stehenbleibt, sondern zum MePh_3Si abläuft:



Am günstigsten erwies sich die Umsetzung von MeSiCl_3 mit stark verdünnter Grignard-Lösung (Konzentration < 0,4 molar) mit einer Eintropfzeit von 5 Stunden.

Versuche 1 - 5: Reaktion silylierter Hydrazine mit Organyl-alkalimetall:

Tris(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid: 69,0 mMol Tris(trimethylsilyl)-hydrazin in 20 ml Pentan werden langsam mit 69,0 mMol Butyl-lithium in Hexan versetzt. Nach zweistündigem Rückflußkochen läßt sich reines Tris(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid in 90 %iger Ausbeute in prächtigen farblosen Säulen vom Schmp. 184 - 185° und vom Sdp. 165°/Hochvakuum auskristallisieren.

Tris(trimethylsilyl)-natriumhydrazid: Eine Suspension von 16,6 mMol Butyl-natrium in 20 ml Diäthyläther werden langsam zu 16,6 mMol Tris(trimethylsilyl)-hydrazin getropft. Nach einstündigem Rückflußkochen zieht man alles Flüchtige ab und kristallisiert den Reaktionsrückstand in 30 ml Diäthyläther um. Man erhält beim Auskristallisieren bei -78° farbloses Tris(trimethylsilyl)-natriumhydrazid in 70 %iger Ausbeute.

Tris(trimethylsilyl)-kaliumhydrazid: Eine Suspension von 15,0 mMol Methyl-kalium in 20 ml Diäthyläther wird bei -78° mit 15,0 mMol Tris(trimethylsilyl)-hydrazin in 15 ml Diäthyläther vereinigt. Nach einstündiger Reaktionsdauer läßt man auftauen, filtriert gebildetes, farbloses, unlösliches Tris(trimethylsilyl)-kaliumhydrazid ab (Ausbeute 90 %) und wäscht dieses mehrmals mit kaltem Diäthyläther (-20°) nach.

Bis(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid: 46,4 mMol Butyl-lithium in Hexan werden zu 46,4 mMol eines Isomerengemisches von Bis(trimethylsilyl)-hydrazin in Pentan bzw. Tetrahydrofuran getropft. Nach sechs- bzw. zweistündigem Rückflußkochen filtriert man farbloses Bis(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid in 70 %iger Ausbeute vom Pentan ab bzw. zieht das THF von Bis(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid (Ausbeute 80 %) ab. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{HLi}$ läßt sich aus einem THF/Pentan-Lösungsmittelgemisch umkristallisieren.

Bis(trimethylsilyl)-bis(alkalimetall)-hydrazide (Alkali-
metall = Li, Na, K): 20 mmol Bis(trimethylsilyl)-
lithium in Hexan werden rasch zu 100 mmol eines Isomeren-
gemisches von Bis(trimethylsilyl)-hydrazin in 50 ml Di-
äthyläther getropft. Nach vierstündigem Rückflusssieden
filtriert man farbloses Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-
hydrazid in 80 %iger Ausbeute ab und wäscht dieses mit
Pentan nach.

Versuche 6a - 6c: Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-diimin
mit Alkalimetallen.

Bis(trimethylsilyl)-bis(alkalimetall)-hydrazide (Alkali-
metall = Li, Na, K): Eine Lösung von 20 mmol Bis(trimethyl-
silyl)-diimin in 20 ml Diäthyläther werden 4 d lang mit
40 mmol Lithium bei -30° bzw. mit 40 mmol Natrium oder
Kalium bei -78° umgesetzt. Hiernach zieht man alles Flücht-
tige ab und wäscht zurückbleibendes, in praktisch quanti-
tativer Ausbeute gebildetes Bis(trimethylsilyl)-bis(alkali-
metall)-hydrazid mehrmals mit Pentan. Bei der zur indirek-
ten Verbindungsanalyse durchgeführten Reaktion der gewon-
nenen 20 mmol Bis(trimethylsilyl)-bis(alkalimetall)-hydra-
zide mit 40 mmol Trimethylchlorosilan wurden 19,1 mmol
(Me_3Si)₄N₂/39,1 mmol LiCl bzw. 19,0 mmol (Me_3Si)₄N₂/39,2 mmol
NaCl bzw. 18,1 mmol (Me_3Si)₄N₂/38,7 mmol KCl erhalten.
(Die Identifizierung des Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazins
erfolgte durch Vergleich mit einer authentischen Probe).

Tabelle 6: Analysen silylierter Alkalimetallhydrazide.

Summenformel	Mol.-Masse	Analysen				
			% C	% H	% N	% Li
Li C ₉ H ₂₇ N ₂ Si ₃	254,6 ^{a)}	Ber.	42,42	10,57	10,99	2,75
		Gef.	38,86	10,06	9,92	2,73
Na C ₉ H ₂₇ N ₂ Si ₃	270,6	Ber.	40,01	10,00	10,36	8,52
		Gef.	38,26	9,80	9,69	8,51
K C ₉ H ₂₇ N ₂ Si ₃ ^{b)}	286,7	Ber.	37,77	9,44	9,73	13,57
		Gef.	30,62	7,67	9,72	13,32
Li C ₆ H ₁₉ N ₂ Si ₂	182,4	Ber.	39,51	10,49	15,33	3,84
		Gef.	37,40	10,19	15,22	3,84
Li ₂ C ₆ H ₁₈ N ₂ Si ₂ ^{c)}	188,3	Ber.	38,30	9,64	14,89	7,45
		Gef.	35,77	9,60	14,01	5,50

a) Mol.-Masse gef. 480 (kryoskopisch in Benzol).

b) Läßt sich wegen seiner Unlöslichkeit nicht reinigen. Zum Nachweis wurde die Verbindung mit Trimethylchlorsilan in Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin übergeführt ¹⁾: 2,23mmol (Me₃Si)₃N₂K lieferten hierbei 2,11 mmol KCl.

c) Von (Me₃Si)₂N₂M₂ (M = Na, K) konnten wegen der außerordentlichen Reaktivität gegen Luftsauerstoff keine sinnvollen Analysen erhalten werden.

Versuch 7: Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid im Molverhältnis 2 : 1

14,6 mmol Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid, gelöst in 15 ml THF, werden mit 28,2 mmol Trimethylchlorsilan versetzt. Nach 15 min., wenn die Umsetzung vollständig verlaufen ist, zieht man alles Flüchtige am HV ab und sublimiert das in praktisch quantitativer Ausbeute anfallende Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin bei 80° im Hochvakuum.

Versuch 8: Darstellung von Bis(phenyldimethylsilyl)-hydrazin

90 mmol Phenyldimethylchlorsilan in 30 ml Methylenchlorid werden mit 135 mmol Hydrazin tropfenweise versetzt und 10 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren des Hydrazinhydrochlorids destilliert man die Reaktionslösung, wobei bei 95°/HV farbloses Bis(phenyldimethylsilyl)-hydrazin als Isomerengemisch (1,1 bzw. 1,2) in 85 %iger Ausbeute übergeht.

Versuch 9: Darstellung von Bis(methyldiphenylsilyl)-hydrazin

23,8 mmol Methyldiphenylchlorsilan in 20 ml Methylenchlorid werden innerhalb von 30 Minuten mit 35,7 mmol Hydrazin, gelöst in 10 ml Methylenchlorid, tropfenweise versetzt. Nach einstündigem Rückflußkochen filtriert man vom gebildeten Hydrazinhydrochlorid ab, nimmt nach dem Abziehen des Lösungsmittels in 20 ml Pentan auf und kristallisiert das Bis(methyldiphenylsilyl)-hydrazin im Trockeneis aus. Die farblosen Kristalle vom Schmelzpunkt 55 - 57° fallen in einer Ausbeute von 90 % an.

Versuch 10: Darstellung von Bis(phenyldimethylsilyl)-lithiumhydrazid

18,6 mMol Bis(phenyldimethylsilyl)-hydrazin in 30 ml Pentan werden mit einer Lösung von 18,6 mMol Butyl-lithium in Hexan versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Jetzt engt man die Lösung auf die Hälfte ihres Volumens ein, filtriert bei 0° das Lithiumsalz ab und wäscht es mit kleinen Portionen kalten (0°) Pentans, wobei es als hellgelbes bis farbloses Produkt in 70%iger Ausbeute erhalten wird. Das Bis(phenyldimethylsilyl)lithiumhydrazid ist auffallenderweise sogar in Pentan recht gut löslich.

Versuch 11: Darstellung von Bis(methyldiphenylsilyl)-lithiumhydrazid

11,9 mMol Bis(methyldiphenylsilyl)-hydrazin werden in 50 ml Pentan gelöst und mit 11,9 mMol einer Lösung von Lithiumbutyl in Hexan versetzt. Nach einstündigem Rückflußkochen ist das hellgelbe Reaktionsprodukt ausgefallen, es wird abfiltriert und mit wenig Pentan gewaschen. Die Ausbeute beträgt 65 %.

Versuch 12: Darstellung von Bis(triphenylsilyl)-lithiumhydrazid

32,6 mMol einer Lösung von Butyllithium in Hexan werden rasch zu 32,6 mMol Bis(triphenylsilyl)-hydrazin in 50 ml Pentan gegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Jetzt zieht man das Lösungsmittel etwa zu Hälfte ab, filtriert das in 85%iger Ausbeute anfallende hellgelbe Lithiumsalz ab und wäscht es schließlich mehrmals in kaltem (-20°) Pentan.

Versuch 13: Darstellung von Bis(phenyldimethylsilyl)-bis-
(lithium)-hydrazid

10,7 mMol Bis(phenyldimethylsilyl)-hydrazin in 20 ml Pentan werden mit 21,4 mMol einer Lösung von Lithiumbutyl versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur filtriert man das ausgefallene Lithiumsalz ab und wäscht es mit wenig Pentan. Die Ausbeute der in Äther auffallend gut löslichen Substanz liegt bei 80 %.

Versuch 14: Darstellung von Bis(methyldiphenylsilyl)-bis-
(lithium)-hydrazid

17,6 mMol Bis(methyldiphenylsilyl)-hydrazin in 15 ml Äther werden langsam mit 35,2 mMol einer Lösung von Lithiummethyl in 50 ml Äther versetzt. Nach 15minütigem Rückflusssieden rührt man bis zum Erkalten, gibt 20 ml Pentan zu und filtriert das in 60 %iger Ausbeute anfallende, intensiv gelbe Reaktionsprodukt ab, das noch mehrmals mit einem 1 : 1 Gemisch von Äther und Pentan gewaschen wird.

Versuch 15: Darstellung von Bis(triphenylsilyl)-bis(lithium)-
hydrazid

14,1 mMol Bis(triphenylsilyl)-hydrazin in 10 ml Monoglyme werden langsam mit einer Lösung von 28,2 mMol Lithiummethyl in 20 ml Monoglyme versetzt. Nach dreistündigem Rückflußsieden zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt das braune in 20 %iger Ausbeute anfallende Produkt in Äther auf, filtriert ab und wäscht es mit kleinen Portionen THF.

Versuch 16: Darstellung von Bis(phenyldimethylsilyl)-(tri-
methylsilyl)-hydrazin

44,7 mMol Bis(phenyldimethylsilyl)-lithiumhydrazid werden

in 50 ml Benzol mit 44,7 mMol Trimethylchlorsilan 10 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend filtriert man vom Lithiumchlorid ab und destilliert das Reaktionsgemisch, wobei das Bis(phenyldimethylsilyl)-(trimethylsilyl)-hydrazin vom Siedepunkt 120°/HV in 70 %iger Ausbeute anfällt.

Versuch 17: Darstellung von Bis(trimethylsilyl)-(phenyldimethylsilyl)-hydrazin

38,8 mMol Bis(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid in 30 ml THF werden mit 38,8 mMol Phenyldimethylchlorsilan 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels destilliert man den Rückstand, wobei das Bis(trimethylsilyl)-(phenyldimethylsilyl)-hydrazin bei 85°/HV in 90 %iger Ausbeute übergeht.

Versuch 18: Darstellung von Bis(trimethylsilyl)-(methyldiphenylsilyl)-hydrazin

23,9 mMol Bis(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid in 30 ml THF werden mit 23,9 mMol Methyldiphenylchlorsilan vier Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird destilliert, wobei das Produkt bei 125°/HV in 90 %iger Ausbeute übergeht.

Versuch 19: Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Bis(methyldiphenylsilyl)-lithiumhydrazid

Bis(methyldiphenylsilyl)-lithiumhydrazid wurde mit Trimethylchlorsilan in THF im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 3 über 2, 4, 6 Stunden hinweg umgesetzt. Bis(methyldiphenylsilyl)-(trimethylsilyl)-hydrazin konnte nur neben einer größeren Anzahl weiterer Produkte erhalten und weder durch Extraktion noch durch Destillation als Reinsubstanz isoliert werden.

Versuch 20: Darstellung von Bis(trimethylsilyl)-(trimethylsilyl)-hydrazid mit Triphenylchlorsilan

Bis(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid wurde mit Triphenylchlorsilan in THF im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 3 bei einer Reaktionszeit von 3, 6, 9 Stunden umgesetzt. Auch hier konnte die gewünschte Substanz nur neben einer größeren Anzahl weiterer Produkte erhalten und nicht als Reinsubstanz isoliert werden.

Versuch 21: Darstellung von Bis(triphenylsilyl)-(trimethylsilyl)-hydrazin

12,0 mmol Bis(triphenylsilyl)-lithiumhydrazid in 10 ml THF werden mit 15 mmol Trimethylchlorsilan versetzt. Nun wird 8 Stunden unter Rückfluß gekocht, dann alles Flüchtige abgezogen und das Bis(triphenylsilyl)-(trimethylsilyl)-hydrazin vom Schmelzpunkt $180 - 181^{\circ}$ durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äther in 20 %iger Ausbeute isoliert.

Versuch 22: Darstellung von Bis(phenyldimethylsilyl)-(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid

16,1 mmol Bis(phenyldimethylsilyl)-(trimethylsilyl)-hydrazin in 30 ml Pentan werden mit einer Lösung von 16,1 mmol Lithiumbutyl in Hexan versetzt und zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Produkt wird mit wenig Pentan gewaschen, seine Ausbeute beträgt 80 %.

Versuch 23: Darstellung von Bis(trimethylsilyl)-(phenyldimethylsilyl)-lithiumhydrazid

17,3 mmol Bis(trimethylsilyl)-(phenyldimethylsilyl)-hydrazin

Tabelle 7: Analysen $\text{Me}_2\text{PhSi-}$, $\text{MePh}_2\text{Si-}$ und $\text{Ph}_3\text{Si-}$ substituierter Hydrazine

Summenformel	Mol.-Masse		Analysen			
			% C	% H	% N	% L
$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}_2$	300,6	Ber.	64,01	7,99	9,34	-
		Gef.	63,15	7,94	9,29	-
$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Si}_3$	372,7	Ber.	62,95	8,84	7,74	-
		Gef.	62,00	9,07	7,43	-
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}_3$	310,7	Ber.	54,31	9,74	9,02	-
		Gef.	54,14	9,73	8,87	-
$\text{Li}[\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Si}_2]$	306,6	Ber.	-	-	-	2,3
		Gef.	-	-	-	2,2
$\text{Li}_2[\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}_2]$	312,7	Ber.	-	-	-	4,5
		Gef.	-	-	-	4,2
$\text{Li}[\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{Si}_3]$	378,7	Ber.	-	-	-	1,8
		Gef.	-	-	-	1,7
$\text{Li}[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{Si}_3]$	316,7	Ber.	53,09	9,21	8,82	2,2
		Gef.	51,87	8,79	8,55	2,1
$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}_2$	424,6	Ber.	73,52	6,59	6,59	-
		Gef.	73,07	6,68	6,56	-

Summenformel	Mol.-Masse		Analysen			
			% C	% H	% N	% Li
$C_{19}H_{32}N_2Si_3$	372,8	Ber.	60,99	8,64	7,49	-
		Gef.	60,99	8,60	7,41	-
$Li [C_{26}H_{27}N_2Si_2]$	430,6	Ber.	-	-	-	1,6
		Gef.	-	-	-	1,6
$Li_2 [C_{26}H_{26}N_2Si_2]$	436,5	Ber.	-	-	-	3,2
		Gef.	-	-	-	3,2
$Li [C_{19}H_{31}N_2Si_3]$	378,7	Ber.	60,28	8,21	7,36	1,8
		Gef.	58,31	7,92	7,01	1,7
$C_{36}H_{32}N_2Si_2$	548,9	Ber.	78,82	5,82	5,11	-
		Gef.	76,71	5,80	5,7	-
$C_{33}H_{40}N_2Si_3$	621,1	Ber.	75,42	6,49	4,51	-
		Gef.	73,70	6,44	4,40	-
$Li [C_{36}H_{31}N_2Si_2]$	554,8	Ber.	77,94	5,63	5,05	1,3
		Gef.	76,18	5,49	4,87	1,2
$Li_2 [C_{36}H_{30}N_2Si_2]$	560,7	Ber.	-	-	-	2,5
		Gef.	-	-	-	2,4

in 30 ml Pentan werden mit einer Lösung von 17,3 mMol Lithiumbutyl in Hexan versetzt. Nach zweistündigem Rückflußkochen filtriert man das farblose, in 70 %iger Ausbeute anfallende Lithiumsalz ab und wäscht es schließlich mit Pentan.

Versuch 24: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-(methyl-diphenylsilyl)-lithiumhydrazid

11,1 mMol Bis(trimethylsilyl)-(methyl-diphenylsilyl)-hydrazin in 25 ml Pentan werden mit einer Lösung von 11,1 mMol Lithiumbutyl in Hexan versetzt. Nach zweistündigen Rückflußkochen filtriert man das farblose Produkt ab und wäscht es mit Pentan. Die Ausbeute beträgt 70 %.

Versuch 25: Umsetzung von Bis(triphenylsilyl)-(trimethylsilyl)-hydrazin mit Lithiummethyl

Bis(triphenylsilyl)-(trimethylsilyl)-hydrazin wurde mit Lithiummethyl in Monoglyme 2, 4, 6 Stunden umgesetzt. Das erwünschte Lithiumsalz entstand jedoch nur in geringer Ausbeute, es konnte auch wegen ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse nicht völlig von den Nebenprodukten abgetrennt werden (siehe auch Seite 14).

Versuch 26: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid mit Tosylazid

42 mMol Tris(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid in 50 ml Äther werden bei -78° mit 42 mMol Tosylazid, in 25 ml Äther, tropfenweise versetzt, wobei sich die Reaktionslösung unter Stickstoffentwicklung allmählich dunkelgrün färbt. Nach Beendigung des Zutropfens rührt man noch eine Stunde und zieht denn am Hochvakuum den Äther bei einer Badtemperatur von -40° ab. Anschließend wird das BSD über-

kondensiert, die Ausbeute liegt zwischen 60 und 70 %.

Versuch 27: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid mit Tosylazid im Molverhältnis 1 : 1

11,2 mMol Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid, gelöst in 15 ml THF, werden bei -78° mit 22,4 mMol Tosylazid gelöst in 20 ml THF, portionsweise versetzt und der entwickelte Stickstoff getöplert. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur mißt man nach 12 Stunden das zusätzlich entwickelte Stickstoffvolumen. Anschließend gibt man die Reaktionslösung in ein Bombenrohr und erhitzt auf $+50^{\circ}$, wobei der Reststickstoff erhalten wird. insgesamt beträgt die Stickstoffausbeute 33,2 mMol. In der Reaktionslösung befindet sich in mehr als 90 %iger Ausbeute als einziges Reaktionsprodukt Tosyl-trimethylsilyl-lithiumamid.

Versuch 28: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid mit Tosylazid

12,4 mMol Bis(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid in 20 ml THF versetzt man bei -78° portionsweise mit 12,4 mMol Tosylazid in 20 ml THF und mißt das entwickelte Stickstoffvolumen. Beim Auftauen verblasst die zuerst intensiv rote Reaktionslösung allmählich, bis sie bei Raumtemperatur nur mehr leicht gelblich ist. Nach 12 Stunden mißt man erneut das entwickelte Stickstoffvolumen, insgesamt erhält man 13,1 mMol. Die Reaktionslösung zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Anwesenheit folgender Verbindungen mit ihren Ausbeuten an:

Verbindung	Molverhältnis
$\text{TosNLi}(\text{SiMe}_3)$	ca. 0,1
$\text{Tos-NH-N}(\text{SiMe}_3)_2$	3
$\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$	4

Jetzt wird alles Flüchtige am HV abgezogen und der Rückstand mit Me_3SiCl behandelt: Das Auftreten von Me_3SiN_3 weist auf ursprünglich vorhandenes LiN_3 hin.

Versuch 29: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid mit Tosylchlorid

38,1 mMol Tris(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid in 50 ml Äther werden bei -78° mit 38,1 mMol Tosylchlorid in 25 ml Äther tropfenweise versetzt. Die sich allmählich dunkelgrün färbende Reaktionslösung wird noch eine Stunde gerührt, der Äther und entstandenes Trimethylchlorsilan am Hochvakuum bei einer Badtemperatur von -40° abgezogen und anschließend das BSD in ca. 50 %iger Ausbeute (allerdings noch mit Trimethylchlorsilan verunreinigt) überkondensiert. Durch mehrmaliges, jedoch mit größeren Substanzverlusten verbundenes Umkondensieren gelingt es BSD praktisch frei von Trimethylchlorsilan zu erhalten. Ausbeute ca. 30 %.

Versuch 30: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid mit Tosylchlorid

11,6 mMol Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid in 20 ml THF werden bei -78° portionsweise mit 11,6 mMol Tosylchlorid in 20 ml THF versetzt - eine Stickstoffentwicklung ist nicht zu beobachten. Die zunächst gelbe Farbe der Reaktionslösung schlägt im Verlauf der Reaktion über braungrün und leuchtendgrün nach blaugrün um. Das Tieftemperatur $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigte folgende Verbindungen mit ihren Ausbeuteverhältnissen an:

Verbindung	Molverhältnis
$\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$	1
$\text{TosNLi-N}(\text{SiMe}_3)_2$	3
BSD	4
Me_3SiCl	1

Bei -25° wird nun das THF am Hochvakuum abgezogen und BSD anschließend in 37 %iger Ausbeute überkondensiert. Der mit Äther-/Pentangemisch gewaschene (das Filtrat enthält $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$) und drei Stunden bei 60° am Hochvakuum getrocknete Rückstand, der hauptsächlich $\text{TosNLi-N}(\text{SiMe}_3)_2$ aber auch unlösliches LiCl bzw. LiN_3 enthält, gibt bei der Thermolyse ($110^\circ/\text{HV}$) weitere 23 % BSD ab, die Gesamtausbeute dieser Reaktion an BSD beträgt also 60 %.

Versuch 31: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid mit Tosylchlorid

15,7 mMol Bis(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid in 20 ml THF werden mit 15,7 mMol Tosylchlorid in 20 ml THF bei -78° portionsweise versetzt und das entwickelte Stickstoffvolumen gemessen: 3,4 mMol. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur misst man erneut die entwickelte Stickstoffmenge: 1,7 mMol, insgesamt entstehen also 5,1 mMol. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Substanzen mit ihren Ausbeuteverhältnissen an:

$\text{TosNH-N}(\text{SiMe}_3)_2$	0,7	(2,2 BSTH)
$\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$	3,8	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$	1,4	
$\text{TosN}(\text{SiMe}_3)\text{-NH}_2$	2,4	(1 MSTH)
Me_3SiCl	7,5	

Die flüchtigen Bestandteile (Me_3SiCl , $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$) können destillativ getrennt und auf Grund ihrer Siedepunkte und ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identifiziert werden. Aus dem schwer-flüchtigen Rückstand lassen sich 2,2 BSTH und 1 MSTH mit Äther extrahieren, die Aufarbeitung des in Äther unlöslichen Rückstandes führt zu TosLi, Chlorid und Azid.

Versuch 32: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid mit p Benzochinon

16,3 mMol Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid in 20 ml THF werden bei -78° portionsweise mit einer Lösung von 8,1 mMol p Benzochinon in 20 ml THF unter Rühren versetzt, wobei sich die Reaktionslösung intensiv blau färbt. Man rührt zwei Stunden bei -78° und taut dann nach der Messung des entwickelten Stickstoffvolumens (1,6 mMol) langsam auf Raumtemperatur auf, wo man nochmals 10,4 mMol Stickstoff erhält, insgesamt also 12,0 mMol. In der Reaktionslösung finden sich neben $\text{LiO-C}_6\text{H}_4\text{-OLi}$ und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 70 %iger *) bzw. 75 %iger Ausbeute als Hauptprodukte noch $\text{Me}_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3$ in etwa 30 %iger *) Ausbeute.

Versuch 33: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid mit BSD

9,8 mMol Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid in 20 ml THF werden bei -78° mit einer Lösung von 9,8 mMol BSD in 20 ml THF versetzt, eine Stickstoffentwicklung ist nicht zu beobachten. Jetzt taut man auf -55° (entwickeltes Stickstoffvolumen: 3,0 mMol), dann auf -35° (Stickstoffvolumen 1,9 mMol) und zuletzt auf $+20^\circ$ auf (Stickstoffvolumen 4,9 mMol), insgesamt werden also 9,8 mMol=50% Stickstoff erhalten. In der

*) Prozentangaben bezogen auf eingesetztes p Benzochinon
(8,1 mMol = 100 %)

Reaktionslösung befindet sich als einzige Substanz $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, das durch Umkristallisieren aus Pentan in ca. 90 %iger Ausbeute erhalten werden kann.

Versuch 34: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid mit 1,2 Dichloräthan

13,9 mmol Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid in 20 ml THF versetzt man bei 0° tropfenweise mit 13,9 mmol 1,2 Dichloräthan, wobei sich die gelbliche Reaktionslösung unter Gasentwicklung eintrübt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Vorhandensein nur einer Substanz an, nämlich des Bis(trimethylsilyl)-lithiumhydrazids, welches durch Abziehen des Lösungsmittels als mit Lithiumchlorid verunreinigte Substanz erhalten wird. Die Analyse des entwickelten Gases am Massenspektrometer zeigt Vinylchlorid an.

Versuch 35: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid mit Quecksilber-II-oxid

10,9 mmol Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid in 20 ml THF versetzt man bei 20° mit 10,9 mmol HgO . Nach wenigen Minuten beginnt sich das rote HgO langsam zu entfärben und als feinverteiltes metallisches Quecksilber unter Stickstoffentwicklung abzuschcheiden. Als einziges Reaktionsprodukt in der THF-Lösung Hexamethyldisiloxan aufgefunden werden.

Versuch 36: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid mit Sauerstoff

In 0,5 mmol Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid in 50 ml THF wird im Laufe von sechs Stunden ein mäßiger Sauerstoffstrom eingeleitet und nach jeweils einer Stunde

eine Probe entnommen, die ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht wird. In keinem Fall kann weder ein Oxidolyseprodukt (z. B. Bissilylperoxid) noch ein Thermolyseprodukt (z. B. Tetrakis-(trimethylsilyl)-hydrazin) des BSD aufgefunden werden.

Versuch 37: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid mit Trimethylaminoxid

12,3 mMol Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid in 20 ml THF werden mit 12,3 mMol Trimethylaminoxid in 20 ml THF versetzt. Die bei Raumtemperatur durchgeführte Reaktion liefert kein Oxidations- bzw. Thermolyseprodukt von BSD, als einzige Substanzen konnten Hexamethyldisiloxan und Stickstoff identifiziert werden.

Versuch 38: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid mit Anthracen

6,6 mMol Bis(trimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid in 20 ml THF werden bei Raumtemperatur mit 6,6 mMol Anthracen versetzt. Auch nach sechsständigem Rühren konnte eine Reaktion nicht nachgewiesen werden.

Versuche 39 und 40: Umsetzung von Tosylchlorid mit Bis-(methyldiphenylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid bzw. mit Bis(triphenylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid

Bei -78° wird das jeweilige Dilithiumsalz in THF unter Rühren mit einem geringen Unterschuß an Tosylchlorid in THF versetzt. Auch bei einer Temperatursteigerung bis auf $+70^\circ$ erfolgt keine Reaktion.

Versuche 41, 42 und 43: Umsetzung von Tosylchlorid mit Bis-
(phenyldimethylsilyl)-lithiumhydrazid
bzw. Bis(methyldiphenylsilyl)-lithium-
hydrazid bzw. Bis(triphenylsilyl)-
lithiumhydrazid

Die entsprechenden Monolithiumsalze werden in THF gelöst und mit einem leichten Unterschuß von Tosylchlorid in THF bei -78° tropfenweise unter Rühren versetzt. Dabei färbt sich bei der Zugabe einer kleinen Portion Tosylchlorid die Reaktionslösung kurzzeitig hellgrün, eine bleibende grüne Färbung jedoch konnte nicht erzielt werden.

Versuch 44: Umsetzung von Bis(phenyldimethylsilyl)-bis-
(lithium)-hydrazid mit Tosylchlorid

22,9 mMol Bis(phenyldimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid in 30 ml THF setzt man bei -78° tropfenweise mit 22,9 mMol Tosylchlorid, gelöst in 20 ml THF, um, wobei sich die Reaktionslösung hellgrün färbt. Das mutmaßlich gebildete Bis(phenyldimethylsilyl)-diimin (und evtl. gebildetes (Trimethylsilyl)-(phenyldimethylsilyl)-diimin) kann weder durch Extraktion noch durch Kondensation isoliert werden. Beim Auftauen auf Raumtemperatur verblasst die grüne Lösung unter Stickstoffentwicklung.

Versuch 45: Umsetzung von Bis(phenyldimethylsilyl)-(tri-
methyilsilyl)-lithiumhydrazid mit Tosylazid

20,0 mmol Bis(phenyldimethylsilyl)-(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid in 30 ml THF werden bei -78° mit 20,0 mMol Tosylazid, gelöst in 20 ml THF, tropfenweise unter Rühren versetzt, wobei sich Stickstoff entwickelt. Aus der grünen Reaktionslösung läßt sich das offenbar gebildete Diimin

weder durch Sublimation noch durch Extraktion isolieren, es zerfällt bei Raumtemperatur (wie man am Verschwinden der grünen Farbe der Reaktionslösung erkennen kann) unter Stickstoffentwicklung.

Versuche 46 und 47: Umsetzung von Tosylazid mit Bis(trimethylsilyl)-(phenyldimethylsilyl)-lithiumhydrazid bzw. Bis(trimethylsilyl)-(methyldiphenylsilyl)-lithiumhydrazid

Die betreffenden Tris(silyl)-lithiumhydrazide setzt man bei -78° in THF mit Tosylazid im Molverhältnis 1 : 1 um, dabei entsteht unter Stickstoffentwicklung eine grüne Reaktionslösung, aus der bei einer Badtemperatur von -30° nach dem Abziehen des Lösungsmittels Bis(trimethylsilyl)-diimin abkondensiert werden kann. Zurück bleibt ein grüner, nichtflüchtiger Rückstand, der unter Stickstoffentwicklung bei Raumtemperatur allmählich verblasst: Hierbei handelt es sich wohl um die Diimine $(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_2\text{Ph})$ bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}=\text{N}(\text{SiPh}_2\text{Me})$.

Versuch 48: Umsetzung von Bis(phenyldimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid mit BSD

20 ml einer Ätherlösung von 9,3 mmol des gelben Bis(phenyldimethylsilyl)-bis(lithium)-hydrazid wird bei -78° mit 9,3 mmol einer blauen BSD-Lösung in Äther versetzt, wobei zunächst eine grüne Mischfarbe auftritt. Beim Auftauen auf -50° vertieft sich die grüne Farbe zusehens, bis die Reaktionslösung nach 5 Minuten intensiv grün ist. Erst beim Abkühlen auf -78° fällt ein gelber Niederschlag aus, der bei dieser Temperatur abfiltriert, mit kaltem (-78°) Pentan gewaschen und getrocknet wird. Das grüne Filtrat wird mittels Tief-

temperatur- ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht, das Spektrum sowie die anschließende Untersuchung der Thermolyse des grünen Filtrats weist eindeutig auf die alleinige Anwesenheit von Bis(trimethylsilyl)-diimin hin. Wägung und Analyse des gelben Niederschlages ergibt, dass hier praktisch quantitativ wieder $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ isoliert worden ist.

Versuch 49: Umsetzung von Tosylhydrazin mit Trimethylchlorosilan und Triäthylamin im Molverhältnis 1 : 1 : 1

26,9 mmol Tosylhydrazin in 100 ml THF werden mit 26,9 mmol Trimethylchlorosilan sowie 26,9 mmol Triäthylamin versetzt. Nach einstündigem Rückflusssieden lässt man das Reaktionsgemisch am besten über Nacht bei Raumtemperatur stehen, filtriert dann vom gebildeten Hydrochlorid ab und kristallisiert, nach dem Abziehen alles Flüchtigen, das zähe Reaktionsprodukt aus einer 1 : 1 Lösung von Äther/Pentan im Trockeneis aus. Das Mono(trimethylsilyl)-tosylhydrazin (im Folgenden 1. BSH genannt) vom Schmelzpunkt 98° fällt in 60 %iger Ausbeute an.

Versuch 50: Umsetzung von Tosylhydrazin mit Trimethylchlorosilan und Triäthylamin im Molverhältnis 1 : 3 : 3

26,9 mmol Tosylhydrazin in 200 ml THF werden mit 80,7 mmol Trimethylchlorosilan sowie 80,7 mmol Triäthylamin versetzt. Nach einstündigem Rückflusssieden lässt man das Reaktionsgemisch – am besten über Nacht – bei Raumtemperatur stehen und filtriert dann vom entstandenen Hydrochlorid ab. Nach dem Abziehen alles Flüchtigen trocknet man das Bis(trimethylsilyl)-tosylhydrazin (im Folgenden 1,2 BSH genannt) etwa sechs Stunden am Hochvakuum. Das so erhaltene Produkt kann ohne weiteres weiter verarbeitet werden. Umkristallisation siehe Versuch 49.

<u>Versuche 51 a(b), 52 a(b)</u>	<u>Umsetzung von Tosylhydrazin</u>
<u>und 53 a (b):</u>	<u>mit (Trimethylsilyl)-methyl-</u>
	<u>sulfan bzw. Bis(trimethylsilyl)-</u>
	<u>acetamid bzw. (Trimethylsilyl)-</u>
	<u>dimethylamin im Molverhältnis</u>
	<u>1 : 1 : 1 (1 : 3 : 3)</u>

Tosylhydrazin wird mit (Trimethylsilyl)-methylsulfan bzw. Bis(trimethylsilyl)-acetamid bzw. (Trimethylsilyl)-dimethylamin im Molverhältnis 1 : 1 : 1 in THF (Versuche 51 a - 53 a) eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Dabei erhält man in allen Fällen 1 MSTH in 80 %iger Ausbeute. Die Umsetzung der obigen Reaktanden im Molverhältnis 1 : 3 : 3 (Versuche 51 b - 53 b) ohne Lösungsmittel führen in 90 %iger Ausbeute zum 1,2 BSTH.

Versuch 54: Darstellung von 2-Mono(trimethylsilyl)-tosyl-
hydrazin

33,0 mMol des Isomerengemisches von Bis(trimethylsilyl)-hydrazin werden bei -78° unter Rühren in 25 ml THF mit 33,0 mMol Tosylchlorid, gelöst in 25 ml THF, im Laufe einer halben Stunde tropfenweise versetzt. Anschließend erhöht man die Kühlbadtemperatur im Zeitraum von 4 Stunden auf -10° und prüft mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, ob sich das Tosylchlorid vollständig umgesetzt hat. Ist dies der Fall zieht man alles Flüchtige sofort am Hochvakuum ab, löst den Rückstand in 50 ml Äther-/Pentangemisch (1 : 1) und kristallisiert das 2 MSTH bei -78° aus. Das Produkt wird bei dieser Temperatur abgefrittet und anschließend bei Raumtemperatur zwei Stunden am Hochvakuum getrocknet. Das in 70 %iger Ausbeute anfallende 2 MSTH vom Schmelzpunkt 92° ist nur bei -78° über längere Zeit haltbar.

Bemerkungen zur Darstellung von 2 MSTH

Die Versuche mittels katalytischer Mengen saurer (NH_4Cl , $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$) oder basischer (LiBu , $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{LiN}_2(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, MeSSiMe_3) Agentien 1 MSTH in 2 MSTH umzulagern (siehe Seite 47) scheiterten mit Ausnahme der Reaktion von LiBu bzw. $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit 1 MSTH, wo die Bildung von 2 MSTH in einer Ausbeute von ca. 5 % beobachtet wurde (durch Variation der Reaktionsbedingungen konnte dieser Wert nicht erhöht werden). Die Umsetzung von Tosylhydrazin mit den verschiedensten Silylierungsmitteln (z. B. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$, $\text{Me}_3\text{C}-\text{CON}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$, MeSSiMe_3 oder $\text{LiBu}/\text{Me}_3\text{SiJ}$) führte nur zum 1 MSTH.

Erst durch Substitution einer Me_3Si -Gruppe des Bis(trimethylsilyl)-hydrazins durch Tosyl gemäß

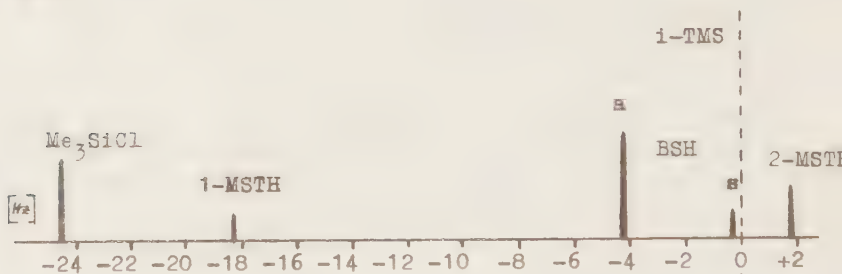


gelang es zum 2 MSTH zu kommen. Die Reaktion bei Raumtemperatur führte - nachdem sich etwa die Hälfte des Tosylchlorids umgesetzt hatte - zur Reaktionslösung NMR 1, nach vollendeter Reaktion zur Reaktionslösung NMR 2, nach einstündigem Stehen zur Reaktionslösung NMR 3 (NMR 1 bzw. 2 bzw. 3 siehe Seite 88). Aus NMR 1 ist ersichtlich, daß sich das 1,2 Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin zuerst umsetzt, aus NMR 3 geht hervor, daß sich primär entstandenes 2 MSTH bei $+20^\circ$ (in der 'Wärme') zum bei dieser Temperatur offensichtlich thermodynamisch stabileren 1 MSTH umlagert. Um höhere Ausbeuten an 2 MSTH zu erhalten wurden nun folgende Änderungen in den Reaktionsbedingungen vorgenommen:

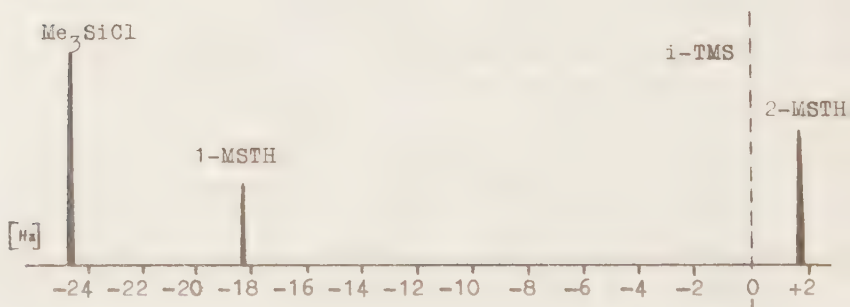
1. Statt des Isomerengemisches von a-BSH und s-BSH wurde reines s-BSH eingesetzt (Begründung siehe NMR 1).

^1H -NMR-Spektren 1 bzw. 2 bzw. 3 (schematisch), Ausschnitt
Si-Me - Bereich, sweep-width: 50 Hz Lösungsmittel: THF

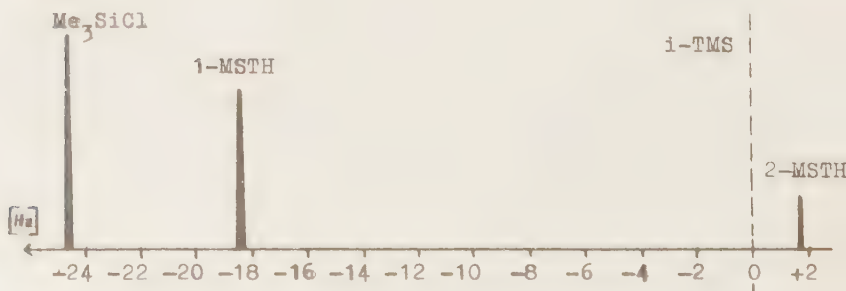
NMR 1



NMR 2



NMR 3



2. Die Reaktionstemperatur wurde auf -78° festgelegt (Begründung siehe NMR 3).

Auch bei einer Reaktionszeit von 24 Stunden war keine Umsetzung zu beobachten, auch dann nicht, als die Reaktionstemperatur auf $+20^{\circ}$ gesteigert wurde. Ebenso blieb die Reaktion von a-BSH mit Tosylchlorid ohne Erfolg. Erst wenn man zum reinen s-BSH etwas a-BSH (bzw. zum reinen a-BSH etwas s-BSH) gab, kam die Reaktion in Gang und führte zu einer Ausbeute von ca. 90 % an 2 MSTH und 10 % an 1 MSTH. Durch weitere Variationen in den Reaktionsbedingungen konnte eine Verbesserung des Anteils an 2 MSTH nicht erreicht werden. Um die noch vorhandenen 10 % 1 MSTH abzutrennen gibt es folgende zwei Möglichkeiten:

1. Umkristallisation des Isomerengemisches (von 1 MSTH und 2 MSTH) bei -78° aus einer Äther/Pentanlösung (1 : 2). Hier bleibt das leichter lösliche 1 MSTH in Lösung, der Rückstand besteht nun zu etwa 95 % aus 2 MSTH. Eine weitere Umkristallisation erbringt fast 100 %iges 2 MSTH.
2. Längeres (ca. zwei Monate dauerndes) Aufbewahren des Isomerengemisches im Trockeneis führt zum völligen Verschwinden des unerwünschten 1 MSTH: Offenbar ist also bei -78° das 2 MSTH thermodynamisch stabiler.

Versuch 55 a, b: Darstellung von 2,2 Bis(trimethylsilyl)-tosylhydrazin

a. Darstellung durch Hydrolyse von Bis(trimethylsilyl)-(lithium)-tosylhydrazid: 6,15 mmol LiBSTH in 15 ml THF werden mit einer Lösung von 6,15 mmol H_2O in 10 ml THF tropfenweise versetzt. Nach zehnminütigem Rühren zieht man alles flüchtige ab, nimmt in 35 ml Äther-/Pentanolösung (1 : 3) auf, filtriert vom LiOH ab und kristal-

lisiert das in 80 %iger Ausbeute anfallende 2,2 BSTH vom Schmelzpunkt 118° im Trockeneis aus.

- b. Durch Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)-hydrazin mit Tosylchlorid: 36,2 mmol Tris(trimethylsilyl)-hydrazin im 20 ml THF werden mit 36,2 mmol Tosylchlorid bis zur völligen Umsetzung unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen der flüchtigen Anteile nimmt man den Rückstand in 40 ml Äther-/Pentangemisch (1 : 3) auf, kristallisiert bei -78° aus und filtriert schließlich das in 90 %iger Ausbeute erhaltene 2,2 BSTH ab.

Versuch 56: Darstellung von Bis(phenyldimethylsilyl)-tosylhydrazin

17,6 mmol Tosylhydrazin werden in 52,8 mmol Triäthylamin und 52,8 mmol Phenyldimethylchlorsilan suspendiert und eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nun gibt man 40 ml Methylenchlorid zu, filtriert vom entstandenen Hydrochlorid ab und kristallisiert das Bis(phenyldimethylsilyl)-tosylhydrazin - nachdem alles Flüchtige abgezogen ist - aus einem Äther-/Pentangemisch (1 : 3) im Trockeneis aus, wobei das in 60 %iger Ausbeute anfallende Produkt vom Schmelzpunkt 72° erhalten wird.

Versuch 57 a, b: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-tosylhydrazin mit Lithiumbutyl bzw. Bis(trimethylsilyl)-lithiumamid

1. Bis(trimethylsilyl)-tosylhydrazin wird mit LiBu oder Li-Silazan in Äther bei 0° umgesetzt, wobei das LiBSTH (Bis(trimethylsilyl)-(lithium)-tosylhydrazid) als weißer Niederschlag in 80 %iger (im Falle von Li-Silazan in 90 %iger Ausbeute) ausfällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und 24 Stunden bei 60° am Hochvakuum getrocknet.

Versuch 58: Darstellung von Bis(phenyldimethylsilyl)-
(lithium)-tosylhydrazid

12,4 mMol Bis(phenyldimethylsilyl)-tosylhydrazin in 20 ml Äther werden bei -40° mit 12,4 mMol Lithiumsilazan, gelöst in 20 ml Äther, tropfenweise versetzt. Nachdem die Reaktionslösung im Laufe von drei Stunden auf Raumtemperatur aufgetaut ist, filtriert man das in 80 %iger Ausbeute anfallende, farblose Lithiumsalz ab, wäscht es mit Äther und trocknet es schließlich 24 Stunden bei 60° im Hochvakuum.

Versuch 59: Umsetzung von 1 (Trimethylsilyl)-tosylhydrazin
mit Lithiumbutyl

12,6 mMol 1 MSTH in 10 ml THF werden mit einer Lösung von 12,6 mMol Lithiumbutyl in 10 ml THF bei Raumtemperatur tropfenweise versetzt. Anschließend rührt man noch eine Stunde, zieht das Lösungsmittel ab, nimmt in 50 ml Äther auf und filtriert. Im Filtrat findet sich evtl. überschüssiges LiBu, der Rückstand besteht aus LiBSTH und TosNLi-NH_2 .

Die Trennung letzterer Substanzen geschieht folgendermaßen: LiBSTH und TosNLi-NH_2 werden in 200 ml Äther aufgenommen, mit überschüssigem Wasser versetzt und 30 Minuten gerührt. Durch Filtrieren trennt man entstandenes, ätherlösliches BSTH von unlöslichem LiOH bzw. TosN_2H_3 , letztere trennt man am besten durch Aufnehmen in viel Wasser, wo sich LiOH löst, TosN_2H_3 dagegen ungelöst zurückbleibt.

Identifizierung: Aus der Ätherlösung wird BSTH isoliert und durch CHN-Analyse bzw. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie identifiziert.

Das Tosylhydrazin wird durch mehrmaliges Waschen mit Wasser von evtl. noch anhaftendem LiOH befreit und nach dem Umkristallisieren aus Alkanol/Wassergemisch durch Schmelz-

punktsbestimmung (oder CHN-Analyse) identifiziert.

Versuch 60: Umsetzung von Lithiumsilazan mit 2 (Trimethylsilyl)-tosylhydrazin

5,8 mMol 2 MSTH in 15 ml Toluol werden bei -78° mit einer Lösung von 5,8 mMol Li-Silazan in 15 ml Toluol innerhalb einer Stunde tropfenweise versetzt. Anschließend rührt man noch eine halbe Stunde bei -78° , zieht alles flüchtige am Hochvakuum ab, was mit dem Rückstand bei -78° mit wenig kaltem (-78°) Pentan und trocknet das farblose Lithiumsalz, das laut Stickstoffanalyse in etwa 50 %iger Ausbeute anfällt, schließlich 4 Stunden bei Raumtemperatur am Hochvakuum. Die Substanz kann auch bei -78° nicht länger als 24 Stunden ohne größere Zersetzung gelagert werden.

Versuch 61: Darstellung von (Trimethylsilyl)-(kalium)-tosylhydrazid

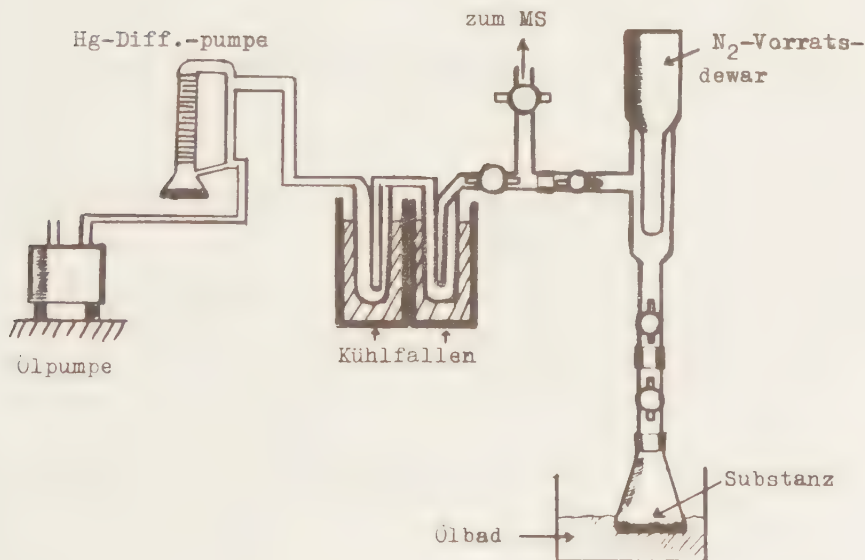
15,1 mMol 2 MSTH in 20 ml Toluol versetzt man bei -78° mit einer Lösung von 15,1 mMol Kaliumsilazan in 20 ml Toluol tropfenweise im Laufe einer Stunde. Das zu einer gallertartigen Masse erstarrte Reaktionsgemischengt man nun am Hochvakuum bis zur Trockene ein, wäscht das gebildete Kaliumsalz mit 2x 50 ml Benzol und trocknet das farblose in 70 %iger Ausbeute anfallende Produkt schließlich 24 Stunden bei 60° am Hochvakuum.

Versuch 62: Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)-(lithium)-tosylhydrazid

Die Thermolyse des LiBSTH bei Drucken von 10^{-2} Torr erfolgt im Temperaturbereich zwischen 110 und 120° , wo-

bei in über 90 %iger Ausbeute BSD entsteht (bei 10^{-4} Torr liegt die Zersetzungstemperatur bei 90°).

Apparatur zur Isolierung flüchtiger Diimine



Vergleicht man die Darstellung von BSD durch Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid mit Tosylazid mit der Darstellung durch Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)-(lithium)-tosylhydrazid so stellt man eine deutliche Überlegenheit der "Tosylmethode" gegenüber der "klassischen" Methode fest, was im Folgenden erläutert sei:

	"Klassische" Methode	"Tosylmethode"
Zeitaufwand	ca. 4 Tage	ca. 2 Tage
Ausbeute bezogen auf N_2H_2 H_2O	ca. 20 %	über 60 %
Ersparnis an Ausgangssubstanz	-	Darstellung von $TosN_3$ entfällt

Reaktionsschemata der "klassischen" Methode und der "Tosylmethode" siehe Seite 95.

Versuch 63: Thermolyse von Bis(phenyldimethylsilyl)-(lithium)-tosylhydrazid

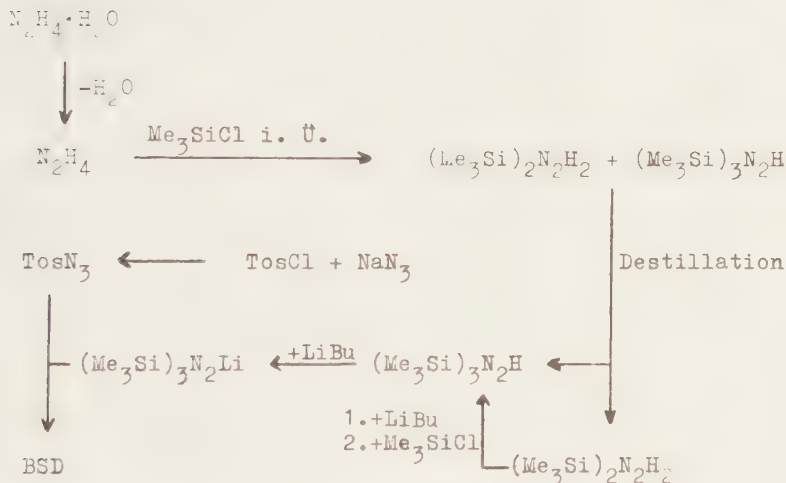
Die Thermolyse von Bis(phenyldimethylsilyl)-(lithium)-tosylhydrazid im Massenspektrometer führt zur gewünschten Masse des Bis(phenyldimethylsilyl)-diimins ($M = 298$) und auch zu den - entsprechend der Thermolyse des Bis(trimethylsilyl)-diimins - erwarteten Thermolyseprodukten wie Stickstoff, Bis(silyl)-hydrazin, Tetrakis(silyl)-hydrazin und Tetrakis(silyl)-tetrazen, die alle durch Erscheinen ihres Mol.-Peaks bzw. ihres $M-15$ identifiziert wurden. Eine Isolierung des Diimins scheiterte jedoch an dessen zu geringer Flüchtigkeit bei Drucken $< 10^{-3}$ Torr.

Versuch 64 a,b: Thermolyse von (Trimethylsilyl)-(lithium)-tosylhydrazid bzw. von (Trimethylsilyl)-(kalium)-tosylhydrazid

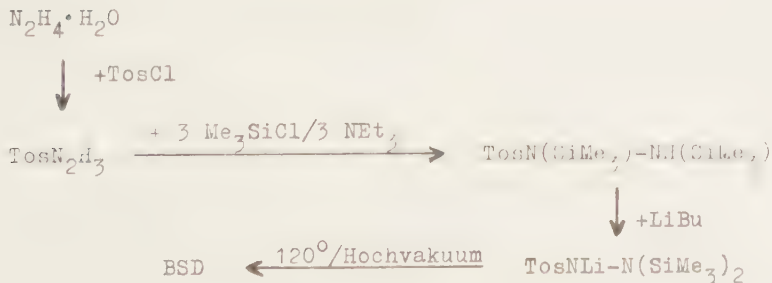
Thermolyse von (Trimethylsilyl)-(lithium)-tosylhydrazid am Massenspektrometer kann der Molekülpeak ($M = 102$) oder der $M-1$ bzw. $M-15$ nicht aufgefunden werden. Als Hauptprodukt der

Reaktionssequenz für die Darstellung von BSD

1. Darstellung von BSD durch Oxidation von Tris(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid mit Tosylazid



2. Darstellung von BSD durch Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)-(lithium)-tosylhydrazid



Reaktion fällt Hexamethyldisiloxan an, außerdem finden sich noch Stickstoff, Bis(trimethylsilyl)-hydrarin (BSH), Bis(trimethylsilyl)-tetrazin (BST), Mono(trimethylsilyl)-hydrarin (ASH), Trimethylsilylamin (ESA), Trimethylsilylurea (MSA), Diimin (N_2H_4), Ammoniak, Stickstoffwasserstoffsäure, die wohl auch Thermolyse von MSD oder seiner Nebenreaktionen entstanden sind. Durch Übergang vom Lithiumsalz zum Kaliumsalz des Mono(silyl)-tosylhydrazins konnte bei der Thermolyse am Massenspektrometer (Druck 10^{-5} Torr) der Molekülpeak des MSD, sowie der M-1 (jedoch nicht der M-15) aufgefunden werden. Neben dem weiterhin als Hauptprodukt erscheinenden Hexamethyldisiloxan kann noch die Anwesenheit von N_2 , BSH, BST, ASH, ESA, MSA, N_2H_4 , NH_3 , HN_3 nachgewiesen werden (siehe auch Seite 54/55). Der Anteil der Nebenprodukte im Thermolysegas läßt sich durch Durchschalten einer Kühltülle nicht verringern, vielmehr nimmt ihr Anteil noch zu. Hält man dagegen den Weg des MSD zur Ionenquelle des Massenspektrometers möglichst kurz (nur einige cm) und warm, steigt die Ausbeute an MSD an, jedoch tritt auch hier kein entscheidender Wandel in den Ausbeuteverhältnissen ein. So liegt der Schluß nahe, daß die Nebenprodukte einerseits durch Reaktion von MSD mit den Wänden der Apparatur - wobei diese Nebenprodukte ihrerseits wieder mit dem Thermolysegas reagieren können - vor allem aber in der Ausgangssubstanz selbst entstehen (siehe Seite 55). Bisher ist es noch nicht gelungen die Reaktionsbedingungen so zu variieren, daß die Nebenreaktionen unterbleiben.

Kondensiert man das Thermolysegas in einer auf Seite 95 dargestellten Apparatur an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger, erkennt man einen roten Belag, der sich bei etw. -155° unter Gasentwicklung entfärbt. Das rote MSD ist auch hier stark mit weißen Nebenprodukten verunreinigt. Untersucht man die Thermolyseprodukte des Kondensats 1H -NMR-spektroskopisch, läßt sich nur die Anwesenheit von Hexamethyl

disiloxan feststellen. Da die Empfindlichkeitsschwelle des $^1\text{H-NMR}$ -Gerätes bei 5 % liegt, muß angenommen werden, daß der Anteil der Thermolyseprodukte (und damit des gebildeten MSD) noch unter 5 % liegt, was für eine äußerst intensiv-rote Farbe des reinen MSD spricht.

Versuch 65: Darstellung von Tris(trimethylsilyl)-tosylhydrazin

5,5 mmol Bis(trimethylsilyl)-(lithium)-tosylhydrazid in 15 ml Äther werden in Bombenrohr mit 6 mmol Trimethylchlorosilan 6 Stunden bei $+100^\circ$ umgesetzt. Nach erfolgter Reaktion filtriert man vom gebildeten LiCl ab, zieht das Tris(trimethylsilyl)-tosylhydrazin trocken und kristallisiert es bei -78° aus 20 ml Pentan aus. Die farblose Substanz vom Schmelzpunkt 103° erhält man in 80 %iger Ausbeute.

Versuch 66: Umsetzung von Lithium, Natrium bzw. Kalium mit BSD in Diäthyläther:

Lithium wurde bei -30° bzw. Natrium oder Kalium bei -78° mit BSD in Diäthyläther im Molverhältnis $X : 2 : 1$ vier Tage lang umgesetzt. Dabei entstehen unter teilweisem Verbrauch von M ($X > 2 : 1$), unter teilweisem Verbrauch von BSD ($X < 2 : 1$) bzw. unter vollständigem Verbrauch der Reaktanden ($X = 2 : 1$) die Hydrazide M_2BSD ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) als farblose Niederschläge. Die Charakterisierung der Verbindungen M_2BSD erfolgte durch Vergleichen mit authentischen Proben¹⁵⁾.

Im Zuge der Umsetzung von Alkalimetallen mit BSD nimmt die Reaktionslösung zunächst eine tief-dunkelbraune Farbe an (Reaktionszeit etwa 2 Stunden), die dann sehr langsam wieder verschwindet (Reaktionszeit etwa 4 Tage). Nach zwei bis drei Stunden wurden von 12.00 mmol BSD dabei 4.09 mmol

Tabelle 8: Analysen silylsubstituierter Tosylhydrazine

Summenformel	Mol.-Masse	Analysen				
			% C	% H	% N	% Li
C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ SSi *)	258,4	Ber.	46,48	7,02	10,84	-
		Gef.	45,54	6,95	10,79	-
C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ SSi	258,4	Ber.	46,48	7,02	10,84	-
		Gef.	45,80	6,91	10,74	-
C ₁₃ H ₂₆ N ₂ O ₂ SSi ₂ **)	330,6	Ber.	47,31	7,89	8,48	-
		Gef.	46,95	7,61	8,19	-
C ₁₃ H ₂₆ N ₂ O ₂ SSi ₂	330,6	Ber.	47,31	7,89	8,48	-
		Gef.	45,89	7,63	8,47	-
C ₁₆ H ₃₄ N ₂ O ₂ SSi ₃	402,8	Ber.	47,70	8,51	6,95	-
		Gef.	46,33	8,27	6,91	-
C ₂₃ H ₃₀ N ₂ O ₂ SSi ₂	454,8	Ber.	60,75	6,73	6,16	-
		Gef.	59,97	6,59	6,09	-
Li [C ₁₀ H ₁₇ N ₂ O ₂ SSi]	264,4	Ber.	45,53	6,48	10,59	2,6
		Gef.	41,45	5,12	8,66	2,1
K [C ₁₀ H ₁₇ N ₂ O ₂ SSi]	296,5	Ber.	40,51	5,78	9,45	13,2
		Gef.	36,70	4,81	8,84	10,5
Li [C ₁₃ H ₂₅ N ₂ O ₂ SSi ₂]	336,6	Ber.	46,39	7,49	8,32	2,1
		Gef.	43,81	7,00	7,99	2,0
Li [C ₂₃ H ₂₉ N ₂ O ₂ SSi ₂]	460,7	Ber.	60,05	6,30	6,08	1,5
		Gef.	58,26	6,04	5,71	1,5

*) 1-MSTH **) 1,2 BSTH

Lithium, 5,62 mmol Natrium bzw. 5,98 mmol Kalium aufgenommen. Im Falle der Reaktion von BSD mit Lithium in Diäthyläther beobachtete man bei -60° keinen über das Molverhältnis 3 : 1 hinausgehenden Umsatz. (Über Einzelheiten zur Isolierung und Charakterisierung von LiBSD_3 vgl. Lit. 18).

Reaktion von BSD mit Lithium, Natrium bzw. Kalium mit BSD in Tetrahydrofuran (THF)

Lithium, Natrium bzw. Kalium wurden bei -70° in THF mit BSD im Molverhältnis 1 : 1 sieben Tage (Li) bzw. 5 Tage (Na, K) lang umgesetzt. Dabei entwickelt sich unter Verbrauch von Alkalimetall (pro mmol BSD etwa 1 mmol Li, 0,4 mmol Na, 0,25 mmol K) Stickstoff (vgl. Tabelle 9), und es entstehen dunkelbraune (Li) bzw. blassgelbe (Na, K) Reaktionslösungen. Beim Erwärmen des Li/BSD-Umsatzes auf Raumtemperatur beobachtet man weitere Stickstoffentwicklung (Endmolverhältnis BSD: Primär- N_2 : Sekundär- N_2 = 1,00 : 0,25 : 0,25); gleichzeitig wird die Reaktionslösung farblos.

Aus dem vom THF befreiten Reaktionsgemisch werden die Verbindungen Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin und Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)-amid mit Pentan herausgelöst und - nach Abkondensation des Pentans - durch Absublimation von Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin bei 60° im Hochvakuum voneinander getrennt. Die Charakterisierung beider Verbindungen erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben ^{1, 2)}. Der im Falle des Na/BSD sowie K/BSD-Umsatzes verbleibende Reaktionsrückstand besteht aus Alkalimetall-tris(trimethylsilyl)-hydraziden (Nachweis durch Vergleich mit authentischen Proben) sowie Alkalimetallazid und möglicherweise Spuren von Bis(alkalimetall)-bis(trimethylsilyl)-hydrazid. Zur quantitativen Bestimmung wurde Stickstoff getoplt, Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin ausgewogen, Alkalimetall-

-bis(trimethylsilyl)-amid sowie Alkalimetall-tris(trimethylsilyl)-hydrazid mit Säure titriert. Darüberhinaus lassen sich die relativen Mengen der entstandenen Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NM}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{M}$ in der THF-Reaktionslösung direkt oder nach Zusatz von etwas Wasser ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NM}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ indirekt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmen (für $^1\text{H-NMR}$ -Daten siehe Tabelle 1). Typische Experimentalergebnisse sind in Tabelle 9, sich daraus berechnende Anteile für die Reaktionen (a), (b) und (c) in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 9: Zur Umsetzung von Alkalimetallen M mit BSD in 20 ml THF bei -78° bis $+20^\circ$ (Li) bzw. bei -78° (Na, K).

M	Verbrauch (mmol)				Produkte		
	BSD	M	N ₂	(Me ₃ Si) ₄ N ₂	(Me ₃ Si) ₂ NM	(Me ₃ Si) ₃ N ₂ M	MN ₂
Li	7,96	8,10	3,78 *)	—	8,10	Spuren	Spuren
Na	7,30	3,06	2,72	2,01	2,19	0,70	0,35
K	7,20	2,00	2,80	2,58	1,05	0,62	0,34

*) Gesamtstickstoff (bei -78° entwickeln sich zunächst 2,15 mmol bei Raumtemperatur dann zusätzlich noch 1,63 mmol N_2).

Versuch 68: Umsetzung von Li BSD, Na FCL bzw. K₂BSD
mit BSD

Bis(lithium)-, Bis(natrium)- bzw. Bis(kalium)-bis(trimethylsilyl)-hydrazid wurden bei -55° sowohl in Diäthyläther als auch in THF und bei -25° in Diäthyläther im Molverhältnis 1 : 1 einen Tag umgesetzt. Dabei entwickelte sich unter Entfärbung der Reaktionslösungen Stickstoff. Die Aufarbeitung und quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte (N_2 , $(Me_3Si)_4N_2$, $(Me_3Si)_2NM$, $(Me_3Si)_3N_2M$) erfolgte wie oben beschrieben. Typische Experimentalergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Literaturverzeichnis

- 1) N. Wiberg, W.-Ch. Joo und W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 80, 661 (1968)
- 2) U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961)
- 3) U. Wannagat und C. Krüger, Z. Anorg. Allgem. Chem. 326, 288 (1964)
- 4) K. Seppelt und W. Sundermeyer, Chem. Ber. 102, 1247 (1969) bzw. 103, 3939 (1970)
- 5) N. Wiberg und W.-Ch. Joo, Z. Naturforsch. 26, 512 (1971)
- 6) Veröffentlichung in Vorbereitung
- 7) N. Wiberg und G. Fischer, unveröffentlicht
- 8) N. Wiberg und G. Schwenk, Chem. Ber. 104, 3986 (1971)
- 9) N. Wiberg und G. Hübler, unveröffentlicht
- 10) U. Wannagat und W. Liehr, Angew. Chem. 69, 783 (1957)
- 11) F. Raschig, Dissertation, Univ. München 1965
- 12) M. Veith, Dissertation, Univ. München
- 13) U. Wannagat und W. Liehr, Z. Anorg. Allgem. Chem. 297, 129 (1958)
- 14) U. Wannagat und H. Niederprüm, Z. Anorg. Allgem. Chem. 310, 32 (1961)
- 15) N. Wiberg, E. Weinberg und W.-Ch. Joo, Chem. Ber. XXX (1974)
- 16) N. Wiberg, G. Fischer und J. Bachhuber, Chem. Ber. XXX (1974)
- 17) N. Wiberg, Angew. Chem. 83, 379 (1971)
- 18) U. Krynitz, F. Gerson, N. Wiberg und M. Veith, Angew. Chem. 81, 745 (1969)
- 19) N. Wiberg und M. Veith, Chem. Ber. 104, 3176 (1971)
- 20) N. Wiberg und W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 82, 47 (1970)
- 21) N. Wiberg in E.T. Kaiser und L. Kevan, Radical Ions, 1. Aufl. Seite 35, Interscience Publishers, New York 1968
- 22) N. Wiberg, W. Uhlenbrock und W. Baumeister, J. Organometal. Chem. XXX (1974)
- 23) K. Ziegler, K. Nagel, M. Patheiger Z. Anorg. Allgem. Chem. 282, 345 (1955)

- 24) L. Lochman, J. Pospisil und D. Lim, Tetrahedron Letters
1966, 257
- 25) E. Weiß und G. Sauermann, Chem. Ber. 103, 265 (1970)
- 26) R. O. Sauer, J. Amer. Chem. Soc. 68, 241 (1946)
- 27) U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961)
- 28) K.A. Hooton, L.A. Allred, Inorg. Chem. 4, 671 (1965)
- 29) K. Freudenberg und F. Blümmel, A. 440, 51 (1924)
- 30) U. Wannagat, E. Höfler und H. Bürger, Mh. Chem. 96, 2038
(1965)
-

Lebenslauf

Als Sohn des Ehepaars Wilhelm und Helma Weinberg wurde ich am 26. Oktober 1942 in Augsburg geboren. Von 1948 bis 1953 besuchte ich die Volksschule in Haunstetten (Krs. Augsburg) und trat im September 1953 nach Abschluß des fünften Schuljahres ins Humanistische Gymnasium bei St. Stephan in Augsburg über, wo ich im Juni 1962 die Reifeprüfung ablegte. Nach dem Ableisten meiner Wehrpflicht begann ich im Sommersemester 1964 das Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilian-Universität zu München, legte im November 1966 die Diplom-Vorprüfung, im Oktober 1969 den mündlichen Teil der Diplom-Hauptprüfung ab. Im September 1970 erhielt ich den akademischen Grad eines Diplomchemikers. Seitdem arbeite ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Nils Wiberg am Anorganisch-chemischen Institut an vorliegender Dissertation.

